

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re patent
application of:

Pavel Koulik et al.

Serial No.

Filed February 22, 2002

PROCESS AND DEVICE FOR PLASMA
SURFACE TREATMENT

) Before the Examiner
)
)
) Group Art Unit
)
)
)
)
)
) February 22, 2002
)

1c879 U.S. PTO
10/080495
02/22/02

#2

01A.

5/21/02

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

Applicant encloses herewith a certified copy of European Patent Application
No. 01 810 318.4 filed March 27, 2001, and a certified copy of European Patent
Application No. 01 810 915.7 filed September 20, 2001.

Respectfully submitted,

Express Mail Label No. EL916999845US
Date of Deposit February 22, 2002

I hereby certify that this paper or fee is being
deposited with the United States Postal Service
"Express Mail Post Office to Addressee" service
under 37 CFR §1.10 on the date indicated above
and is addressed to the Assistant Commissioner for
Patents, Washington DC 20231-9999.

Sheryl A. Hutchings
Signature of person mailing paper or fee

By: Cliff W. Browning
Clifford W. Browning
Registration No. 32,201
Woodard, Emhardt, Naughton,
Moriarty & McNett
Bank One Center/Tower
111 Monument Circle, Suite 3700
Indianapolis, Indiana 46204-5137
(317) 634-3456



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

01810915.7

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 19/12/01
LA HAYE, LE



Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation

Anmeldung Nr.:
Application no.: 01810915.7
Demande n°:

Anmeldetag:
Date of filing: 20/09/01
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
Apit Corp. SA
1950 Sion
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:

Procédé de traitement de surface par plasma et dispositif pour la mise en oeuvre du procédé

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:

/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

**Procédé de traitement de surface par plasma et
dispositif pour la mise en oeuvre du procédé**

- 5 La présente invention concerne un procédé de traitement de surface par plasma et un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé. Le traitement peut être le dépôt d'un film-barrière, la stérilisation, le nettoyage, le décapage, ou la création d'un alliage superficiel.
- 10 Dans l'état actuel de la technique, des dépôts de plasma sous vide et des dépôts de plasma à pression atmosphérique sont proposés. Les techniques sous vide permettent de traiter uniformément les surfaces complexes, telles que la surface intérieure d'une bouteille PET, mais elles sont lentes et relativement coûteuses vu la nécessité de créer et de travailler dans une chambre à vide. L'équipement correspondant est complexe,
- 15 extrêmement cher et difficilement adaptable à différents types de récipients. L'exigence pour l'équipement d'être parfaitement hermétique est très difficile à assurer et se répercute sur la fiabilité du procédé et la constance des résultats.

Des procédés utilisant des plasmas à pression atmosphérique, ont été discutés dans
20 plusieurs publications telles que le brevet GB 1,098,693, la demande de brevet WO 97/22369 et la demande de brevet WO 99/46964.

Dans le brevet GB 1,098,693 on décrit un dispositif de traitement de surface intérieure
d'une bouteille en plastique pour la stérilisation de cette surface. Le dispositif comporte
25 une électrode centrale introduite, dans la bouteille, et une électrode extérieure entourant la bouteille, formant un système coaxial connecté à une source de courant à haute fréquence. De l'argon (Ar) est introduit dans la bouteille par un orifice dans l'électrode centrale pour réduire le potentiel électrique nécessaire à la création du plasma. Le dispositif décrit dans ce brevet est caractérisé par un champ électrique
30 élevé de l'ordre de 450 V/cm et un courant très faible de l'ordre de quelques milliampères. Le temps de traitement est trop long et la puissance trop faible pour que

ce procédé soit industrialisable et puisse concourir avec les méthodes de plasma de vide.

Dans la demande de brevet WO 97/22369 consacrée à la stérilisation de récipients en matière plastique, on propose de former un plasma avec une source de courant RF dont l'amplitude de courant est élevée. On propose en outre de sortir l'électrode centrale de la bouteille, ce qui permet une cadence de stérilisation des bouteilles PET répondant aux besoins industriels. Un désavantage du procédé et du dispositif décrit dans cette demande est qu'ils ne permettent pas un traitement uniforme de la surface à traiter. On peut s'attendre à ce que le plasma ne recouvre qu'une partie de cette surface. Il s'ensuit une mauvaise stérilisation des surfaces qui n'ont pas été en contact avec le plasma. Pour les mêmes raisons, un tel procédé ne permettrait pas de créer une barrière uniforme sur toute la surface interne d'un récipient.

Dans la demande de brevet WO 99/46964, un procédé de traitement de surface est décrit dans lequel un cordon pulsé de plasma à pression atmosphérique est formé qui balaie la surface à traiter par un mouvement relatif de cette surface et du dispositif formant et confinant le cordon de plasma. On pourrait s'attendre à ce qu'un tel procédé permette le dépôt d'une couche par exemple imperméabilisante et une stérilisation uniforme de la surface à traiter, du fait que le cordon de plasma balaie toute la surface à traiter. En réalité, il s'avère être difficile d'obtenir un traitement de surface, et notamment le dépôt d'un film ou la stérilisation, de qualité satisfaisante.

En raison de l'échauffement local, il est nécessaire de déplacer la colonne de plasma par rapport à la surface à traiter. La vitesse, qui est dictée par la nécessité de ne pas surchauffer le matériau de la surface à traiter, est surélevée par rapport à la vitesse optimale de traitement pour beaucoup d'applications. Une des conséquences est qu'une couche limite de gaz froid entraîné par l'objet souffle la décharge et l'éloigne de la surface à traiter. Cet éloignement réduit le flux de diffusion des particules actives du plasma vers la surface à traiter. On peut partiellement résoudre ce problème en renouvelant la décharge par impulsions. Toutefois, la fréquence des impulsions est

également dictée par la nécessité de ne pas surchauffer le matériau de la surface à traiter et ne peut donc pas être optimisée pour différentes applications.

Le volume du plasma créé par les procédés de traitement par plasma atmosphérique connus est important et entraîne un faible rendement du fait qu'une grande partie de l'énergie dépensée est perdue dans l'échauffement du gaz environnant et de l'objet traité. D'autre part, pour les applications de dépôt de film-barrières, de la poudre se forme dans le volume du cordon de plasma (par exemple de la poudre de SiO_2) et se dépose sur la surface à traiter. Cette poudre, n'ayant qu'une faible adhésion à la surface, représente un obstacle à la création d'un film de haute qualité.

Les désavantages et limitations des procédés de traitement par plasma connus ne se limitent pas à ce qui est décrit ci-dessus. Par exemple, pour des plasmas qui sont proches d'un état d'équilibre thermodynamique tel qu'il en résulterait du procédé décrit dans WO 99/46964, il est difficile d'effectuer un bombardement électronique de la surface à traiter puisque le parcours moyen des électrons ($\leq 10^{-4}\text{cm}$) par rapport aux interactions élastiques de la surface à traiter est généralement inférieur à l'épaisseur de la couche limite ($\geq 10^{-2}\text{cm}$) du plasma. Il s'ensuit qu'il est difficile par un tel procédé d'adapter l'interface substrat-film en fonction de la qualité de traitement voulu, tel qu'en activant la surface à traiter avant le dépôt d'un film pour assurer une bonne adhésion. Il serait par conséquent également difficile de former des films à plusieurs couches de différente composition, chacune d'elle étant activée avant dépôt de la prochaine.

Malgré le déplacement relatif entre le plasma et l'objet à traiter des procédés connus, l'expérience montre que des surchauffes locales sont inévitables et provoquent des claquages qui créent des défauts et des destructions locales de la surface à traiter. Ce désavantage est particulièrement important dans certaines applications, comme expliqué à titre d'exemple ci-après.

Les matériaux polymérisables tels que le PET (Polyéthylterphtalate), le PE (Polyéthylène), le PP (Polypropylène) et autres, sont utilisés dans diverses industries pour des produits tels que les récipients pour boisson et nourriture, les flacons et tubes

pharmaceutiques et de parfumerie, les réservoirs à essence, les récipients pour produits chimiques, et les tubes au néon pour les réclames nocturnes, notamment en raison du bas coût et poids de ces matériaux. Néanmoins, un des désavantages des matériaux polymériques est leur perméabilité aux gaz. La perméabilité des bouteilles PET utilisées dans l'industrie alimentaire, par exemple, permet à l'oxygène de diffuser à travers la paroi de la bouteille et d'oxyder les aliments ou boissons qui, de par ce fait, perdent progressivement leurs propriétés telles que leur saveur, odeur, couleur. Les boissons gazeuses, par contre, perdent leur gaz carbonique. La perméabilité excessive des récipients en matière plastique diminue le temps de conservation des aliments. La diffusion de gaz à travers les parois en matière plastique peut avoir des effets néfastes sur un grand nombre d'autres produits, tels que des produits pharmaceutiques, cosmétiques, d'hygiène et d'entretien ménager. Dans le cas de réservoirs à essence ou d'autres récipients contenant des produits chimiques, la perméabilité des matériaux plastiques permet à ces produits de s'infiltrer dans la matière plastique de sorte qu'elle ne peut plus être facilement recyclée et qu'elle peut représenter un danger d'incendie. La perméabilité du plastique fait que les tubes au néon en plastique ont une durée de vie trop courte pour qu'ils soient commercialisables.

Un autre problème des matériaux plastiques provient des molécules aromatiques, telles que l'acétaldéhyde, qui se forment dans le volume du matériau et qui diffusent par la suite vers la surface, se transmettant au liquide remplissant le récipient. De telles molécules altèrent le goût et l'odeur de la boisson ou de l'aliment.

Une solution consiste à revêtir la surface intérieure du récipient d'un film imperméable dit "barrière". Différentes compositions peuvent former des barrières sur des polymères, telles que le carbone, l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de silicium (SiO_2). Le dépôt d'un film-barrière peut être effectué par du plasma en contact avec la surface et en présence d'un gaz fournissant les molécules formant la couche. Les matériaux plastiques mentionnés ci-dessus ne supportent toutefois pas des températures dépassant environ 60 à 70 degrés Celsius, de sorte à ce qu'il est difficile d'éviter des surchauffes locales ou d'obtenir une qualité de traitement suffisante avec les procédés de traitement par plasma connus. A titre d'exemple, les films-barrières déposés sur bouteilles PET par

les procédés de traitement par plasma industriels conventionnels permettent d'obtenir un facteur relatif d'augmentation de la perméabilité (RIF) par rapport au matériau non traité de l'ordre de 20 à 30 pour l'oxygène respectivement 5 à 6 pour le CO₂. Les défauts caractéristiques de telles couches barrières sont un manque d'adhésion, de flexibilité, ou une apparition de fractures qui entraînent une perte d'imperméabilité. Ces défauts peuvent également représenter un danger pour le consommateur.

Il y a beaucoup d'autres matériaux qui ne supportent pas l'augmentation de température que nécessiterait l'optimisation du procédé de traitement de surface par plasma. C'est le cas, par exemple, des plaques de silicium utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs. En effet, les structures semi-conductrices à la surface des circuits peuvent être altérées ou endommagées par des hautes températures de traitement en raison d'une diffusion accélérée des particules à travers les interfaces des différentes couches déposées sur la plaque de silicium.

Au vu des inconvénients précités, un but de la présente invention est de réaliser un procédé de traitement de surface par plasma performant et fiable en milieu industriel, et un dispositif pour la mise en oeuvre d'un procédé de traitement de surface par plasma performant et fiable en milieu industriel.

Il est très avantageux de réaliser un procédé de traitement de surface par plasma, ainsi qu'un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé, qui peut être utilisé pour traiter des surfaces de matériaux sensibles aux hautes températures.

Il est avantageux de pouvoir effectuer un dépôt de barrière sur des récipients (notamment en matière plastique, tels que les bouteilles PET dans le domaine de l'industrie alimentaire, les tubes de polyéthylène dans le domaine de la parfumerie et les réservoirs à carburant dans l'automobile), qui est résistant, flexible et qui a une bonne imperméabilité. Il est avantageux de pouvoir traiter simultanément les surfaces extérieures et intérieures d'objet creux (bouteilles, tubes, réservoirs). Il est avantageux de pouvoir traiter la surface d'un objet complexe.

Il est avantageux de réaliser un procédé de traitement de surface par plasma, ainsi qu'un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé, qui peut être utilisé pour déposer plusieurs couches de matériaux différents sur une surface à traiter.

- 5 Il est aussi avantageux de pouvoir effectuer d'autres traitements de surface tels que le nettoyage, le décapage, l'activation de surface, la stérilisation ou la formation d'alliages superficiels.

- 10 Il est en outre avantageux dans beaucoup d'applications de réaliser un procédé de traitement de surface par plasma à pression atmosphérique, ainsi qu'un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé.

Des buts de l'invention sont réalisés par le procédé selon la revendication 1.

- 15 Dans la présente invention, un procédé de traitement par plasma d'une surface à traiter d'un objet comprend la création d'un plasma, l'application du plasma contre la surface à traiter et l'excitation de la surface à traiter pour qu'elle effectue un mouvement ondulatoire. L'énergie pour l'excitation de la surface peut provenir du procédé de création du plasma, ou d'une source externe, ou d'une combinaison de ces deux
- 20 sources. Le mouvement ondulatoire a de préférence lieu pendant l'application du plasma contre la surface à traiter, mais en fonction du traitement à effectuer, il peut également avoir lieu juste avant et/ou juste après la phase d'application.

- 25 L'énergie pour l'excitation de la surface provenant du procédé de création du plasma peut avantageusement provenir d'une onde de choc qui se développe au front du plasma pendant sa création. L'onde de choc est créée en faisant de sorte que le front de développement du plasma crée dans le plasma une pression telle que son rapport à la pression ambiante soit supérieur à la valeur critique de formation d'une onde de choc du milieu gazeux donné. Ceci s'obtient par le choix et la maîtrise des paramètres de
- 30 génération du plasma, notamment de la densité d'énergie et de la durée du front de développement du plasma.

L'énergie pour l'excitation de la surface provenant d'une source externe peut provenir d'un générateur de vibrations, mise en contact avec l'objet à traiter, ou sans contact directe avec l'objet à traiter et émettant des ondes acoustiques, par exemple ultrasoniques. La fréquence des vibrations, pour beaucoup d'applications et d'objets à
5 traiter, est avantageusement dans la gamme de fréquence des ultrasons. Le générateur externe peut également fournir de l'énergie sous forme d'ondes de choc.

Le mouvement ondulatoire de la surface à traiter peut être le résultat de l'excitation d'une ou plusieurs fréquences propres et leurs harmoniques du corps de l'objet à
10 traiter, suite à un saut brusque d'énergie (choc) et/ou suite à l'action d'un générateur externe émettant une ou plusieurs fréquences proches ou identiques à des fréquences propres ou à leurs harmoniques de l'objet à traiter. Le mouvement ondulatoire de la surface à traiter peut aussi être le résultat des fréquences forcées dans le cas d'un générateur externe émettant des fréquences qui ne sont pas des harmoniques des
15 fréquences propres de l'objet à traiter.

Pour la plupart des applications, le plasma est de préférence créé avec une source d'énergie électrique ou électromagnétique en régime continu ou en impulsions unipolaires ou alternatives ou à haute fréquence. Il peut s'agir par exemple d'une
20 décharge de type capacitive ou inductive, ou d'ondes hautes fréquences. Toutefois, le plasma peut aussi être créé par compression adiabatique ou par ondes de choc, par exemple fournies par un générateur de compression adiabatique, respectivement d'ondes de choc.

25 Le plasma créé par un procédé de traitement de surface selon des modes de réalisation avantageux de l'invention peut être pour une grande partie du temps de vie du plasma en déséquilibre thermodynamique.

30 Le procédé selon l'invention est très avantageux puisqu'il permet l'utilisation d'un plasma froid tout en intensifiant l'interaction du plasma avec la surface à traiter et par conséquent d'optimiser des traitements de surface par plasma pour une large gamme d'applications, y compris les traitements d'objets en matériaux ne supportant que de

très faibles hausses de température, tels que le PET et les semi-conducteurs. En effet, le mouvement ondulatoire des atomes et des molécules de la surface à traiter intensifie l'action des particules activées du plasma avec la surface à traiter. En raison de l'action intensifiée, le choix du mode de génération du plasma (compression adiabatique, ondes de choc, décharge électrique) est plus large et permet d'optimiser le procédé en fonction des caractéristiques (matériaux, forme, dimensions) de l'objet à traiter et du traitement à effectuer. Il permet notamment d'utiliser un plasma atmosphérique "froid" (dans le sens défini par R.F. Baddour et R.S. Timmins « The Applications of Plasmas to Chemical Process, MIT Press », page 17), c'est-à-dire hors d'équilibre thermodynamique, de sorte que la surface diélectrique à traiter reste froide tout en permettant aux électrons de bombarder la surface pour l'activer. Ce plasma peut par exemple être formé par un réseau de filaments qui apparaissent, se déplaçant le long de la surface et disparaissent en un laps de temps suffisamment court pour ne pas échauffer la surface à traiter.

Le procédé selon l'invention permet également d'accélérer le traitement de surface en effectuant l'ionisation et l'activation des particules du plasma à l'aide d'ondes de choc issues des ramifications en filaments de la décharge lors de leur réflexion de la surface à traiter, d'une part, et, d'autre part, d'intensifier le traitement de surface sans augmentation importante de la température de l'objet à traiter, du fait que les vibrations de la surface à traiter ont un effet sur l'interaction avec le plasma essentiellement équivalent à l'agitation atomique provoquée par une augmentation de température de l'objet.

Le traitement de surface peut être encore intensifié en ajoutant des vibrations d'un générateur de vibrations acoustiques ou d'ultrasons externe, de préférence ajusté pour amplifier les fréquences propres de l'objet à traiter. L'amélioration de l'interaction du plasma avec la surface à traiter à basse température a beaucoup d'autres conséquences avantageuses. On peut par exemple obtenir des films composés de bonne qualité en effectuant des dépôts successifs de couches adhérent bien au substrat et ayant différentes propriétés physiques, physico-chimiques et mécaniques.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est le fait qu'il permet de traiter la surface intérieure d'un objet complexe, sans axes de symétrie, tel qu'un réservoir à carburant.

- 5 Un dispositif de traitement de surface par plasma selon l'invention peut avantageusement comporter un générateur de vibrations acoustiques externe.

Un dispositif de traitement de surface par plasma selon l'invention peut avantageusement comporter un capteur de vibrations. Le capteur de vibrations permet
10 de contrôler et/ou d'analyser les fréquences propres de l'objet à traiter afin d'ajuster le dispositif, par exemple les paramètres du circuit électrique de génération de décharge électrique pour la création du plasma, pour obtenir des ondes de choc faisant vibrer la surface à traiter d'un objet spécifique à traiter, ou pour contrôler le bon fonctionnement
15 du procédé et notamment la qualité des vibrations de la surface à traiter dans un processus industriel. En cas de variations de spectres de fréquence et d'amplitude attendus, on pourrait donc être averti d'une éventuelle défaillance ou d'une réduction de la qualité de traitement de surface effectué.

Un dispositif de traitement de surface par plasma selon l'invention peut
20 avantageusement comporter une ou plusieurs électrodes sous tension munies d'un ou plusieurs conduits d'alimentation de gaz de traitement pour la génération d'une ou une pluralité de faisceaux de plasma par décharge électrique. L'électrode sous tension peut avantageusement être rotative de façon à pouvoir déplacer le ou les plasmas par effets
électrostatique et hydrodynamique le long de la surface à traiter.

25 Le dispositif peut comporter une électrode sous tension, qui est sous forme d'un jet de liquide pouvant effectuer un mouvement relatif par rapport à l'objet à traiter, pour projeter un jet de liquide conducteur contre une paroi de l'objet à traiter pour la création d'un plasma de l'autre côté du paroi.

30 Selon un mode de réalisation de l'invention, les électrodes pour la génération d'un plasma par décharge électrique peuvent être connectées à des pôles opposés d'un

circuit électrique. Ces électrodes peuvent être utilisées pour la génération d'un plasma de chaque côté d'une paroi d'un objet à traiter, le flux de plasma de chaque côté étant anti-parallèle.

- 5 On peut également fournir un dispositif avec au moins deux électrodes sous tension pour traiter des côtés respectifs d'une paroi d'un objet à traiter, le flux de plasma de chaque côté étant parallèle et s'écoulant vers une électrode de mise à terre.

10 Un dispositif de traitement de surface par plasma selon l'invention peut avantageusement comprendre un bain de liquide dans lequel les objets à traiter, notamment des recipients, sont plongés pendant l'application du plasma contre la surface à traiter intérieure. Il peut s'agir, par exemple, de bouteilles ou d'autres récipients partiellement plongés dans le bain de liquide, le goulot restant en dessus de la surface du liquide. Le liquide est donc en contact avec la surface extérieure du
15 récipient, avec l'avantage de pouvoir refroidir la paroi du récipient de manière très effective et donc de permettre d'augmenter la durée d'application du plasma. D'autre part, en cas d'utilisation d'une source de vibration externe, le liquide permet d'uniformiser ces vibrations sur la paroi du récipient et donc sur la surface à traiter intérieure du récipient.

20

Un dispositif de traitement de surface par plasma selon l'invention peut avantageusement comporter un système de contrôle de qualité de la surface après traitement ou lors du traitement, comprenant un rayon laser enregistrant soit la quantité de photons émis par effets non-linéaires lors du passage du rayon laser à travers la
25 surface traitée, soit la diminution de flux de protons primaires due à leur recombinaison suite aux effets non-linéaires, le système de rayon laser étant muni d'un dispositif de détection et d'analyse du rayon réfléchi de la surface à traiter ou traversant la surface à traiter.

- 30 Un dispositif de traitement de surface par plasma selon l'invention peut comporter une enceinte dans laquelle sont disposés les objets à traiter et un piston pour comprimer le gaz de traitement dans la partie de l'enceinte dans laquelle sont disposés les objets à

traiter, de façon à créer un plasma par compression adiabatique. Le piston peut être entraîné par un dispositif de compression d'air ou d'autres gaz dans la partie de l'enceinte au-dessus du piston.

- 5 Un dispositif de traitement de surface par plasma selon l'invention peut avantageusement comporter une enceinte comprenant une partie dans laquelle les objets à traiter sont disposés, et une partie dans laquelle se trouve un gaz de traitement sous pression séparé de l'autre partie par une paroi amovible ou destructible pour permettre la décompression subite du gaz comprimé pour la création d'une onde de
10 choc se déplaçant dans la direction des objets à traiter.

D'autres aspects avantageux de l'invention ressortiront des revendications, de la description ci-après et des dessins annexés, dans lesquels :

- 15 les Figures 1a et 1b sont des illustrations schématiques simplifiées de dispositifs pour le traitement de surfaces d'objets à traiter, selon l'invention;

les Figures 2a et 2b sont des photographies de surface par microscope électronique (SEM) de la surface traitée d'une bouteille PET avec une barrière à base d'oxyde de silicium;
20

la Fig. 2 est une photographie SEM de la surface traitée d'une bouteille PET avec une barrière à base d'oxyde de silicium obtenue par un procédé de dépôt par plasma atmosphérique, selon l'invention;
25

les Figures 3a à 3c sont des vues simplifiées en perspective de dispositifs pour le traitement de surfaces par plasma, selon des formes d'exécution de l'invention, dans ces cas particuliers pour le traitement de la surface intérieure de bouteilles;

- 30 les Figures 4a et 4b sont des photographies à haute vitesse de bouteilles PET lors de leur traitement de surface par plasma selon l'invention, le traitement de la Fig. 4a

utilisant un gaz de traitement fait d'un mélange d'hexaméthylsiloxane, d'oxygène et d'argon, et le traitement de la Fig. 4b utilisant de l'argon seul comme gaz de traitement;

la Fig. 5 illustre des courbes de tension U et de courant I en fonction du temps d'un plasma généré par décharges électriques à impulsions selon l'invention, soit en régime unipolaire (graphiques A1 et A2) soit en régime haute fréquence (graphique B);

la Fig. 6 est une vue en section à travers une partie de paroi d'un objet à traiter lors d'un traitement par plasma selon l'invention;

10

la Fig. 7 est une prise de vue d'un écran d'un oscilloscope connecté à un détecteur de vibrations mesurant les vibrations d'un objet à traiter lors d'un traitement par plasma selon l'invention, en l'occurrence il s'agit d'une bouteille PET 0,5 l lors du traitement par une décharge électrique à impulsions au moyen d'un générateur haute fréquence engendrant un réseau ramifié de filaments de plasma selon l'invention;

15

la Fig. 8 est une vue en section simplifiée d'un dispositif de traitement de surface par plasma pour un récipient de forme complexe selon l'invention;

la Fig. 9 est une vue en section simplifiée d'une autre forme d'exécution d'un dispositif pour le traitement par plasma d'un récipient de forme complexe, l'électrode de mise à terre étant sous forme d'un jet de liquide conducteur;

20

la Fig. 10 est une vue en section simplifiée avec un schéma de circuit électrique d'un dispositif pour le traitement de surface par plasma des deux côtés d'une paroi d'un récipient, selon l'invention;

25

la Fig. 11 est une vue similaire à la Fig. 10 d'une autre variante selon l'invention;

les Figures 12 et 13 sont des vues en section simplifiées avec un schéma de circuit électrique d'un dispositif pour le traitement par plasma de surfaces intérieures d'une

30

pluralité de récipients tels que des bouteilles, le plasma étant généré par décharges électriques à impulsions;

la Fig. 14 est une vue en section simplifiée d'un dispositif pour le traitement par plasma selon l'invention, le plasma étant produit par compression adiabatique (isoentropique);

la Fig. 15a est une vue en section simplifiée d'un dispositif pour le traitement par plasma selon l'invention, le plasma étant produit par détente de gaz comprimé générant une onde de choc; et

les Figures 15b et 15 c sont des vues simplifiées d'une partie du dispositif de la Fig. 15a pour illustrer le déplacement des ondes de choc et la création du plasma.

En faisant référence aux Figures 1a et 1b, de manière générale, un dispositif 1 pour le traitement d'une surface 2 d'un objet à traiter 3 comporte un dispositif de génération de plasma 4 comprenant un système d'alimentation de gaz et une électrode 5, et un dispositif de support 6 pour supporter l'objet à traiter. Le dispositif de traitement 1 peut aussi comprendre un générateur de vibrations externe 7 pouvant faire vibrer la surface 2 de l'objet à traiter par un oscillateur en contact directement avec l'objet, ou sans contact direct par ondes soniques (acoustiques).

Un plasma 8 est créé sur la surface 2 de l'objet 3 par le générateur de plasma 4 dans un gaz plasmochimiquement activable dirigé vers la surface 2 par un conduit 9 du système d'alimentation de gaz, le conduit pouvant être formé dans l'électrode 5.

La surface à traiter est excitée de manière à la faire vibrer, c'est-à-dire elle effectue un mouvement ondulatoire. L'énergie pour générer le mouvement ondulatoire de la surface à traiter peut provenir d'une onde de choc résultant du procédé de création du plasma, d'une onde de choc créée par un générateur externe, ou d'un générateur de vibrations externe 7. Une onde de choc fera vibrer, de manière transitoire, un corps à ses fréquences propres. L'amplitude des vibrations peut être augmentée par un générateur de vibrations externe ajusté pour générer des vibrations à une ou plusieurs

fréquences propres de l'objet à traiter. Les modes de vibration de corps étant extrêmement complexes, le choix optimum de fréquences peut être déterminé par expérimentation, c'est-à-dire en ajustant la fréquence de manière différente pour chacun d'un certain nombre d'échantillons et de déterminer les propriétés de la qualité du traitement de surface.

Une analyse du procédé de traitement de surface selon l'invention montre que la mise en œuvre d'un mouvement d'ondulations des particules de la surface à traiter permet d'intensifier l'interaction physico-chimique entre les particules du plasma et celles de la surface. Cette intensification est semblable, de par sa nature et ses effets, à l'intensification qui accompagne l'augmentation de température de la surface à traiter, en contact avec le plasma, que celui-ci soit un plasma de vide, un plasma atmosphérique ou un plasma à haute pression.

Un aspect très important de l'invention est donc d'intensifier le processus d'interaction plasmochimique, que ce soit pour un dépôt de film, un décapage, la création d'un alliage superficiel ou d'autres sortes de traitements, sans augmenter la température de l'objet à traiter de manière significative. Cette solution technologique est très importante et ouvre de grandes perspectives notamment pour le traitement par plasma de corps dont le matériau ne supporte pas les échauffements. D'autre part, elle permet de valoriser d'une nouvelle manière, l'action sur une surface d'un plasma froid, c'est-à-dire, hors d'équilibre thermodynamique et chimique (voir définition dans le livre précité de Baddour et Timmins page 27). En effet, le fait de pouvoir exciter la surface à traiter par une vibration mécanique, la laissant cependant froide, permet de remédier de manière décisive au désavantage d'utilisation d'un plasma froid sur une surface froide du fait de la forte intensification de l'interaction entre le plasma et la surface à traiter.

Les Figures 2a et 2b représentent des photographies SEM (Surface Electron Microscope) de la surface d'une bouteille en PET, d'un volume de contenance de 0,5 l suivant un traitement au plasma sans excitation de la surface à traiter. Dans ce cas, il s'agit d'un dépôt de film d'oxyde de silicium. Le plasma utilisé dans cet exemple est un plasma de décharge HF (haute fréquence), à impulsions, généré dans un mélange de

vapeurs d'hexaméthylidisiloxane et d'argon. Après traitement, la bouteille a été pliée mécaniquement et on observe sur ces photos des copeaux 10 et des écailles 11 formés sur la surface. Ces copeaux et écailles peuvent se détacher et s'intégrer au liquide, représentant un danger pour le consommateur. D'autre part, ils diminuent la perméabilité de la surface. Les tests sur ces bouteilles ont permis d'établir que l'imperméabilité RIF (Relative Impermeability Factor) du film barrière pour l'oxygène était environ 10 par rapport à une surface non traitée. Dans le cas de la Fig. 2c, le même traitement de surface a été effectué avec l'adjonction de vibrations d'une fréquence environnant 21 KHz, c'est-à-dire dans le domaine des ultrasons, par un générateur à ultrasons externe. La température des parois PET de la bouteille a été mesurée pendant le traitement par un thermo-couple, le résultat étant que la température n'a pas dépassé 45° C. Cette température est bien en dessous de la température maximale de traitement du PET d'environ 60 à 70° C. La bouteille a ensuite été pliée mécaniquement de la même manière que les échantillons des Figures 2a et 2b, et on constate sur la photo prise par SEM que le film barrière obtenu est solide et flexible puisqu'il ne forme ni copeaux, ni écailles. Le niveau d'imperméabilité du film barrière est très élevé et selon les mesures des échantillons, le RIF est environ égal à 30 pour l'oxygène par rapport à une surface non traitée.

Il est à noter que le procédé selon l'invention permet d'utiliser un plasma dans le vide, à pression atmosphérique, ou à haute pression, puisque l'efficacité des vibrations de la surface à traiter sur l'interaction de cette surface avec le plasma ne dépend pas de manière significative de la pression à laquelle est généré le plasma. D'autre part, l'efficacité du traitement ne dépend pas non plus de manière significative de la façon dont le plasma est généré, que ce soit de manière continue, alimenté par des sources de courant continu, alternatif, à haute fréquence et à micro-ondes, ou par impulsions. Dans ce dernier cas, la durée d'une impulsion est de préférence supérieure à la période de vibration à laquelle l'objet à traiter est soumis, afin d'assurer que le contact entre le plasma et la surface à traiter s'effectue.

L'onde de choc provenant de la création du plasma peut être générée par l'échauffement isochorique d'une fraction du volume de gaz plasmochimiquement

activable en émettant une décharge électrique en impulsion respectant certains paramètres, directement dans le gaz de traitement. La fraction de volum en question s'échauffe, sa pression augmente rapidement et dépasse la pression critique au-dessus de laquelle se forme une onde de choc qui se propage dans tout le volume du mélange gazeux, suivie d'un plasma formé de particules du gaz de traitement, 5 échauffées, excitées, et ionisées. Ce procédé est surtout efficace lorsque les impulsions de courant électrique sont effectuées le long de la surface du corps à traiter, celui-ci étant formé de matériaux diélectriques. Il peut avantageusement être utilisé pour traiter une surface complexe, telle que la surface à l'intérieur de bouteilles, de tubes, de réservoirs à carburant, et autres recipients.

Dans la Fig. 3a, un dispositif 1 pour le traitement d'une surface 2 intérieure d'un objet à traiter 3, en l'occurrence une bouteille, comprend un dispositif de génération de plasma 4 par décharges électriques en impulsions muni d'un système d'alimentation de gaz 15 comprenant un conduit 9 qui peut également agir en tant qu'électrode 5 sous tension, un dispositif de support 6 comportant un élément diélectrique 12 pour supporter l'objet à traiter, et une électrode de mise à la terre 15. Le dispositif de traitement 1 peut aussi comprendre un générateur de vibrations externe 7, en l'occurrence un générateur à ultrasons, pouvant faire vibrer la surface 2 intérieure de la bouteille, un capteur de vibrations 13 qui peut être relié à une unité de commande du générateur de vibrations 20 7, et un capteur de température 14, tel qu'un thermocouple, pour contrôler la température de la paroi du recipient.

Un plasma 8 est créé à l'intérieur du récipient 2 par des impulsions de courant 25 s'écoulant de l'électrode centrale 5 fonctionnant en régime d'émission par champ électrique ou auto-électronique (tel que défini dans la monographie : S. Krapivina. Procédés plasmochimiques en technologie. Ed. Chimie, Leningrad, 1981, page 27) à l'électrode de mise à la terre 15. L'électrode de mise à la terre 15 est disposée et formée de manière à pouvoir supporter l'amplitude du champ électrique appliqué et de 30 permettre la création de décharges de plasmas ramifiés formés par un réseau superficiel de filaments de plasma 16. L'amplitude du champ électrique appliqué doit être suffisante pour assurer l'initiation de la décharge par claquage.

L'électrode 5, qui remplit également le rôle de conduit 9 par lequel le gaz de traitement est introduit dans le récipient, peut être inclinée sous un angle α par rapport à l'axe de symétrie du récipient pour favoriser la formation du plasma le long de sa surface intérieure 2. On utilise un gaz à faible énergie d'ionisation, tel que l'argon, pour optimiser la localisation de la décharge le long de la surface intérieure du récipient.

En faisant référence aux Figures 5 et 6, la décharge de plasma ramifiée est développée par une impulsion de courant (I), dont le front de croissance a une durée t_1 telle qu'il y a plasma à l'intérieur des filaments de la décharge ramifiée commence par se former et s'échauffer isochoriquement. La plage indiquée par t_1 dans la Fig. 5 correspond à la phase d'échauffement isochorique des filaments de plasma. On a pour t_1 la relation $t_1 < d/a$ où d est le diamètre du filament lors de sa création et a est la vitesse du son dans le milieu non ionisé qui entoure le filament. Typiquement, $d \sim 1 \text{ mm}$ et $a \sim 3 \cdot 10^2 \text{ m/s}$, de sorte que $t_1 < 3 \cdot 10^{-6} \text{ s}$.

Au bout du laps de temps t_1 , la hausse de pression à l'intérieur du filament dépendant des caractéristiques de développement de la décharge, notamment l'échauffement du plasma alimenté en énergie par le courant, génère une onde de choc qui excite et ionise le gaz autour du filament. L'activation est surtout intense dans la zone 19 entre le filament de plasma 16 sur la surface à traiter 2 en raison du croisement de l'onde incidente 17 et l'onde réfléchie 18 de la surface à traiter. Le courant initialement localisé dans ce filament après le développement des ondes de choc mentionnées passe principalement dans la zone 19 limitée à l'onde réfléchie 18 dans laquelle se développe un plasma froid hors d'équilibre thermodynamique et ayant un très bon contact avec la surface à traiter.

L'amplitude de l'énergie développée par l'impulsion du courant électrique est telle qu'une partie de l'énergie de l'onde de choc incidente est transmise au matériau de l'objet à traiter par l'intermédiaire d'une onde de choc pénétrante 20 qui se dissipe sous forme de vibrations à des fréquences propres de l'objet à traiter qui peuvent être dans le domaine des fréquences audibles ou dans le domaine des fréquences des ultrasons.

La présence des vibrations peut avantageusement être contrôlée à l'aide d'un capteur acoustique 13 du dispositif de traitement. Ces vibrations acoustiques soumettent les atomes de l'objet à traiter à des oscillations qui les éloignent et les rapprochent de leur position d'équilibre statique créant, lors de leur éloignement, une situation favorable à leur liaison chimique avec les particules du milieu ionisé et activé par le plasma, par exemple des atomes de silicium et d'oxygène lors du dépôt d'un film SiO_x .

La Fig. 7 montre le résultat de l'enregistrement des fréquences de vibration d'une bouteille PET (0.5 l) pendant le traitement par une décharge HF à impulsions engendrant un faisceau ramifié de filaments de plasma selon l'invention. On constate que les paquets de vibrations acoustiques ayant une relativement grande amplitude ont notamment des fréquences d'environ 6080 Hz et 10'000 Hz.

Les vibrations acoustiques, notamment dans le domaine des ultrasons, jouent lors du traitement de surface un rôle catalysant similaire à l'augmentation de la température de l'objet à traiter. L'avantage des vibrations ultrasoniques est que l'objet à traiter reste relativement froid par rapport à des procédés conventionnels de traitement par plasma, puisque l'énergie des vibrations ultrasoniques se dissipe dans le volume avoisinant l'onde de choc et non localement. L'échauffement de l'objet à traiter dû à la dissipation des ondes sera donc relativement faible.

L'impulsion de courant doit néanmoins être limitée dans le temps. En effet, l'énergie développée lors du passage du courant dans le plasma, qui est d'abord hors d'équilibre thermodynamique, se dépense d'une part à activer les particules des gaz d'apport (par exemple, O_2 , O, Si, éventuellement C, H) et d'autre part à échauffer l'objet à traiter ainsi que le plasma dont le volume augmente. Ces derniers effets représentent un certain désavantage pour le traitement de surface et devraient être limités. En effet, dans le cas du dépôt de film sur la surface à traiter, l'échauffement du plasma en volume favorise la formation de poudre qui se dépose sur la surface à traiter et la contamine, avec la conséquence par exemple d'une mauvaise adhésion du film sur la surface à traiter et d'une mauvaise qualité de la barrière.

Revenant à la Fig. 5, la plage indiquée par t_2 dans la Fig. 5 correspond à une phase de détente des filaments de plasma. La durée t_2 de l'impulsion de courant est choisie de telle manière que le plasma reste froid et se développe le long de la surface à traiter et que la température de l'objet à traiter ne dépasse pas sa température de destruction.

5 Ceci peut être contrôlé par une mesure de la température de l'objet pendant ou immédiatement après son traitement avec un capteur de température, par exemple un thermocouple 14 que l'on positionne à proximité ou sur l'objet à traiter comme montré dans la Fig. 3 et qui est relié au dispositif de génération de plasma 4. Dans un procédé industriel, le capteur peut être utilisé dans la phase de mise en route pour l'ajustement et l'étalonnage des paramètres de génération de plasma, et notamment la durée de
10 l'impulsion t_2 et la durée entre impulsions t_3 .

D'autre part, la durée de l'impulsion de courant t_2 doit être assez longue pour activer et précipiter un nombre maximum de particules du milieu plasco-chimiquement activé sur
15 la surface à traiter, ce qui se contrôle par l'évaluation même du résultat du traitement sur un certain nombre d'échantillons.

Comme les filaments de plasma qui engendrent le mécanisme décrit plus haut, sont relativement distants les uns des autres, il y a lieu de répéter les impulsions pour
20 recouvrir uniformément la totalité de la surface à traiter. Afin que les filaments ne viennent pas, lors d'une nouvelle impulsion, se reposer sur le site des filaments précédents, le laps de temps t_3 entre deux impulsions devrait être plus grand que le temps de vie du plasma en "post-décharge" t_4 (tel que déterminé, par exemple, dans la monographie A. Ricard, Plasmas Réactifs SFV, 1995) et suffisamment grand pour
25 permettre aux particules précipitées sur la surface à traiter et mises en contact avec les propres particules de la surface à traiter, d'y atteindre leur état stable (ou métastable) définitif, déterminant les propriétés requises de la surface à traiter.

Par exemple, dans le cas du dépôt de film polymérique basé sur la précipitation par
30 plasma d'un mélange de particules activées de C, H, CH_y , le temps t_3 entre les impulsions de plasma devrait permettre de parachever le processus de polymérisation

sur la surface à traiter entre les impulsions de plasma. Ce parachèvement est avantageusement accéléré par la présence de vibrations acoustiques.

Pour des plasmas contenant des composantes telles que O_2 , N_2 , H_2 , Si, C, la durée
5 entre impulsions sera de préférence $t_3 \geq 1$ à 10 msec.

Avantageusement, une vibration acoustique, de préférence dans le domaine de fréquences d'ultrasons, appliquée à l'objet à traiter avant le traitement par plasma, a l'avantage de promouvoir l'expulsion de gaz étrangers absorbés dans les couches
10 superficielles de la surface à traiter. L'expulsion de ces gaz absorbés permet lors de l'échauffement local du matériau par le plasma, d'éviter la création d'un flux de ces gaz allant à l'encontre du flux des particules activées du plasma, les empêchant d'atteindre la surface à traiter.

15 Avantageusement, une vibration acoustique appliquée à l'objet à traiter après le traitement par plasma permet d'expulser les gaz résiduels et les particules de poudre, éventuellement adsorbés sur la surface traitée lors du traitement.

Les vibrations acoustiques de l'objet à traiter dues à la création d'un réseau ramifié de
20 filaments de plasma selon l'invention peuvent être complémentées par des vibrations acoustiques, en particulier ultrasoniques, d'une source externe, telle qu'un générateur de vibrations ultrasoniques. La fréquence peut être choisie égale à une des fréquences propres de l'objet à traiter, mesurables par un capteur de vibrations. Dans ce cas, l'effet de résonance améliore substantiellement la qualité du traitement opéré. Il y a d'autres
25 fréquences avantageuses qui permettent d'amplifier la vibration ultrasonique de l'objet à traiter, notamment la fréquence a/D où D est le diamètre du récipient et a la vitesse du son.

Les Figures 4a et 4b montrent des photos prises à l'aide d'une caméra à haute vitesse
30 d'une décharge de plasma ramifiée générée avec un dispositif tel que décrit en rapport avec les Figures 3, 5 et 6. La bouteille dans le cas illustré repose sur une plaque, mise

à la terre et en contact avec un générateur de vibrations acoustiques. Les paramètres de création du plasma dans ces exemples sont:

Figures 4a et 4b

$$t_1 = 2\mu\text{sec}$$

5 $t_2 = 300\mu\text{sec}$

$$t_3 = 2\mu\text{sec}$$

Exposition de la prise photographique : 0,5msec

Fréquence des vibrations du générateur de vibrations externe: $f=120\text{KHz}$

Figure 4a

10 Potentiel électrique seuil $U = 15\text{kV}$;

gaz de traitement: argon

Figure 4b

Potentiel électrique seuil $U= 10\text{kV}$;

gaz de traitement: mélange de hexaméthylsiloxane, oxygène, argon

15

Les filaments ramifiés de plasma qui sont créés, se déplacent rapidement le long de la surface à traiter et disparaissent. Chaque décharge est précédée d'un claquage superficiel tel que représenté par le pic de tension 53 dans la Fig. 5, qui crée un canal précurseur. Le temps de vie de ces filaments ramifiés correspond à la fréquence des impulsions de la source de courant qui les crée. Comme on peut constater sur les photos le réseau de filaments recouvre une grande partie de la surface à traiter et les filaments épousent les non-uniformités de cette surface, y compris le fond.

20

25

30

Les inventeurs de la présente invention ont réalisé que dans des procédés conventionnels, le plasma ait tendance à se détacher de la surface de l'objet à traiter, du fait que le déplacement de l'objet ou de l'électrode crée des mouvements de gaz qui perturbent le plasma et notamment les afflux d'air apportés par la couche limite de la paroi du récipient et qui tendent à repousser le plasma de la surface à traiter. L'éloignement du plasma de la surface à traiter diminue ou annule le gradient de concentration des particules actives sur la surface à traiter et empêche ainsi le traitement de surface, tel que le dépôt d'un film. Dans le cas de la présente invention, le problème est évité par le fait que la durée de l'impulsion de courant créant le plasma

sous forme de réseau ramifié de filaments est choisie assez courte pour que le déplacement relatif de la surface à traiter par rapport au site du réseau soit si petit que la durée de l'impulsion t_2 soit inférieure au rapport (d/v) de la largeur (d) d'un filament à la vitesse (v) de déplacement de la surface à traiter par rapport au plasma. Supposons
5 que cette vitesse soit de 1m/s (vitesse souvent réalisée en pratique) et que la largeur du filament soit de 1 mm, on obtient pour t_2 la valeur maximum de 10^{-3} sec. En réalité, la durée de l'impulsion t_2 est soumise à une condition plus stricte qui est la limitation de la température d'échauffement de la surface à traiter. Les essais faits dans le cadre du développement de cette invention montrent que cette exigence limite la durée de
10 l'impulsion t_2 à une valeur ne dépassant pas environ $3 \cdot 10^{-4}$ sec. Pendant ce laps de temps, les photos à haute fréquence, telles que dans les Figures 4a, 4b, montrent que les filaments restent appliqués à la surface à traiter, et aucun effet hydrodynamique n'est observé.

15 Afin d'assurer un balayage optimal de la surface à traiter par le réseau de plasma ramifié, tel que montré dans les Figures 3a et 3b, on peut, par la forme et la position de l'électrode de mise à terre 15, éloigner ou rapprocher les filaments de plasma les uns des autres, en d'autres mots, varier la densité du faisceau de filaments de plasma. On voit par exemple dans la Fig. 3a un faisceau ramifié peu dense, et dans la Fig. 3b un
20 faisceau de filaments de plasma très rapprochés, en raison de la réalisation d'une électrode 15' de petite surface disposée radialement à l'extérieur, par rapport à l'axe de symétrie de la bouteille, sous le support diélectrique 12.

Pour que le plasma balaie toute la surface du récipient, on peut effectuer un
25 déplacement relatif entre l'électrode de mise à terre et l'objet à traiter, par exemple en tournant le support 12 sur lequel se trouve le récipient ou en tournant l'électrode sous tension ou mise à la terre et en maintenant le support fixe, ou encore en déplaçant un champ magnétique ou électromagnétique. ou en générant un effet hydrodynamique des gaz de traitement.

30 Pour simplifier le dispositif, on peut avantageusement obtenir le balayage du plasma le long de la surface à traiter par le déplacement de la buse d'alimentation de gaz de

traitement, par exemple en effectuant une rotation autour de l'axe d'axisymétrie de la bouteille, comme montré dans les Figures 3a à 3c. On peut encore améliorer le balayage par un dispositif de traitement tel que montré dans la Fig. 3c, comportant un dispositif d'alimentation de gaz 5' muni d'une tête d'alimentation 24 ayant une pluralité
5 de conduits 9a, 9b, 9c inclinés à un angle α par rapport à l'axe de symétrie de la bouteille et distribués autour de cet axe de symétrie. Les conduits 25 peuvent également servir en tant qu'électrodes liées au dispositif de génération de plasma 4. La tête d'alimentation 24 peut être montée d'une manière rotative par rapport au support 12 du récipient 3. Le dispositif permet de générer une pluralité de faisceaux de plasma
10 ramifié 8a, 8b, 8c, distribués autour de la surface intérieure de ce récipient. Le fait de tourner les conduits d'alimentation du gaz de traitement fait tourner le plasma par effets hydrodynamique et électrostatique. D'autre part, l'effet hydrodynamique améliore aussi l'évacuation des gaz résiduels après traitement.

15 La surface entière du récipient peut donc être traitée soit par un ou plusieurs passages du plasma où il y a un déplacement de l'électrode mise sous tension et servant en tant que conduit d'alimentation de gaz de traitement ou de l'électrode mise à la terre, soit par des impulsions répétées sur toute la surface à traiter sans déplacement de ces derniers.

20 Un moment important dans la mise en œuvre du procédé est l'apport du mélange de gaz sur la surface à traiter. Les gaz apportant les molécules, pour le dépôt du film imperméable par exemple, peuvent être mélangés avec le gaz pour la formation du plasma et alimentés par le conduit 9, 9a, 9b, 9c dans l'électrode sous tension, ou être
25 présents dans le récipient 3 avant le début de traitement de surface, ou être alimentés dans le récipient par une source séparée. La buse de l'électrode sous tension peut diriger les gaz pour le revêtement de film en aval de la formation du plasma. Il est important que la tension de claquage dans le mélange gazeux soit inférieure à celle de l'air ambiant. Pour cette raison, le mélange gazeux contient de préférence de l'argon.
30 Le système d'alimentation prévoit l'utilisation consécutive de plusieurs mélanges gazeux de composition différente, permettant de créer un film-barrière, par exemple, sous forme de plusieurs couches de composition chimique différente. On peut

avantageusement terminer le dépôt du film-barrière à l'intérieur d'une bouteille par un dépôt d'une couche organique du type C_xH_y empêchant le moussage d'un liquide carbonaté introduit dans la bouteille par la suite.

- 5 Un endroit critique de l'objet à traiter, notamment dans le cas des objets ayant un goulot étroit tel que les bouteilles ou la partie de surface intérieure proche de l'extrémité ouverte du récipient (par exemple d'un tube cylindrique en plastique), est la partie de surface intérieure inclinée ou évasée proche du goulot. Pour assurer un traitement de surface efficace de cette partie, il est avantageux d'incliner les conduits 9a, 9b, 9c d'un
- 10 angle α par rapport à l'axe d'axisymétrie du récipient ou tout au moins la partie à proximité de la partie du goulot 26.

Dans le cas particulier où l'objet à traiter est un tube en plastique, il s'avère important, par exemple lors d'un traitement de dépôt de barrière, de ne pas traiter l'extrémité du

15 tube devant être fermée, étant donné que le film déposé peut empêcher le soudage de cette extrémité après remplissage du tube par un produit de consommation. L'angle α , dans ce cas, est choisi de manière à ce que le mélange gazeux apporté par l'intermédiaire des conduits 9, 9a, 9b, 9c ne contacte la paroi à traiter qu'en dessous de la surface annulaire à ne pas traiter. Dans le cas particulier où l'on traite une bouteille, il

20 est possible de ne recouvrir en fin d'opération que la partie inférieure de la bouteille d'une couche polymérique empêchant le moussage de la boisson lors du remplissage, le goulot n'ayant pas cette couche et donc favorisant le moussage. Cela aurait comme résultat de faire mousser la boisson lors de son vidage, effet qui est recherché dans le cas de la bière.

25 Le choix adéquat de l'angle α permet aussi de minimiser l'accumulation des produits résiduels du traitement en permettant une circulation des gaz vers le côté ouvert du récipient, dans le présent cas le goulot. Il est aussi possible d'injecter les gaz d'apport sous forme d'un cône coaxial à un objet à traiter axisymétrique, de manière à distribuer

30 uniformément les gaz d'apport sur toute la surface à traiter. Les gaz résiduels sont dans ce cas évacués par un conduit d'évacuation central le long de l'axe de ce cône.

Le contact du plasma avec la surface à traiter par un procédé selon l'invention, permet de déposer des couches barrières, par exemple contenant du SiO_x qui est peu coûteux et bien adapté aux récipients destinés aux aliments, par les effets suivants. D'abord, les gaz absorbés dans la paroi de l'objet à traiter sont désorbés par l'effet acoustique d'une
5 onde de choc provenant de la création du plasma, et/ou de la source extérieure d vibrations ultrasoniques, et sont ainsi éliminés de la couche superficielle de la paroi. Le plasma peut éventuellement effectuer un décapage superficiel de quelques couches atomiques de sorte qu'il y a une libération de liaisons chimiques qui réagissent avec
10 les silicium et l'oxygène apportés par le gaz de traitement de surface. Le mécanisme n'est pas parfaitement connu, mais il se peut que les molécules de SiO_x occupent les liaisons chimiques à la surface du polymère, agissent en tant que centre de cristallisation, pour la formation d'une couche barrière de SiO_x sur la surface à traiter.

15 Pour créer des films-barrière flexibles, non cassants, avec une bonne adhésion à la paroi, il est possible, par la présente invention, de déposer successivement des couches de différentes compositions chimiques, notamment de superposer des couches de SiO_x et de CH_y qui adhèrent bien au substrat et à l'une et à l'autre.

20 Dans la forme d'exécution de la Fig. 8, pour le traitement de la surface intérieure 2 d'un récipient 3 de forme complexe, la décharge par impulsions de plasma sous forme d'un réseau de filaments de plasma est formée entre une électrode sous tension 5 faisant également office d'un conduit de gaz de traitement et une électrode mise à la terre 15
25 pouvant être déplacée dans trois dimensions par un mécanisme (non montré) permettant à l'électrode 15 de parcourir toute la surface extérieure du récipient pour entraîner un réseau ramifié de filaments de plasma sur toute la surface intérieure 2 du récipient.

Dans la forme d'exécution de la Fig. 9, le traitement de surface d'un récipient 3 de
30 forme complexe (par exemple un réservoir à carburant) est effectué de la manière suivante. Une électrode sous tension 5 alimentée par une source de courant 4 est située à l'extérieur d'une enceinte 27 du dispositif. Le récipient 3 est placé à l'intérieur

de l'enceinte 27 en matériau diélectrique qui est ventilée par un flux d'air ou d'un autre gaz 28. Deux conduits 29, 30 permettent, respectivement, d'amener le mélange gazeux dans le réservoir 3, et d'évacuer les gaz résiduels du réservoir. Le réservoir peut être déplacé et pivoter grâce à un mécanisme supportant le réservoir (non montré).

5

L'électrode mise à la terre peut être sous forme d'un jet de liquide électroconducteur 31 provenant d'un injecteur 32 alimenté par une pompe 33. Le liquide électroconducteur 34 recueilli dans le fond 35 de l'enceinte est continuellement renvoyé dans le système de l'électrode à la terre. La décharge entre lesdites électrodes se développe sous

10

Dans les formes d'exécution des Figures 10 et 11, deux solutions sont montrées pour le traitement simultané de deux faces 2, 2' d'une paroi d'un récipient 3 en matière diélectrique.

15

Dans la forme d'exécution de la Fig. 10, les décharges sont produites de façon à ce que les réseaux ramifiés de filaments de plasma 8a, 8b sont formés de chaque côté de la paroi de manière alternée, les deux électrodes 5a, 5b étant connectées à des pôles opposés du circuit électrique 54 du dispositif de génération du plasma 4. Le récipient

20

Dans la forme d'exécution de la Fig. 11, le schéma électrique proposé permet d'effectuer les décharges sous forme de réseaux ramifiés de filaments de plasma 8, 8' alimentés en parallèle. Le récipient 3, dans ce cas, est placé sur un support 6 et les

25

Dans ces deux formes d'exécution, les électrodes 5a, 5b sous tension servent de conduits de gaz. Les mélanges gazeux alimentant les décharges peuvent différer de part et d'autre de la paroi du récipient, de manière à former éventuellement des dépôts

30

de compositions et de propriétés différentes.

Le procédé revendiqué peut être mis en œuvre sur un équipement composé essentiellement de deux convoyeurs alimentant et évacuant les objets à traiter et un carrousel à la périphérie duquel se déplacent les objets à traiter, chacun d'eux étant muni d'un système de distribution des mélanges gazeux, d'une source de courant, des
5 dispositifs correspondants de mesures et de contrôles, et d'une ou de plusieurs sources de vibrations acoustiques, en particulier d'ultrasons, assurant la mise en œuvre du procédé. Les sources de vibrations acoustiques peuvent être montées sur les supports de fond des récipients de manière à augmenter l'efficacité du traitement sur la surface de fond du récipient. Les sources de courant peuvent desservir les objets à
10 traiter par groupes.

Chaque objet à traiter peut éventuellement être soumis à un refroidissement à l'air par convection forcée sur la paroi non traitée de l'objet, par exemple du côté non traité s'il s'agit d'un récipient, pendant son traitement.

15 Un mode de réalisation de l'invention peut consister à plonger les objets à traiter dans un liquide par l'intermédiaire duquel ils sont soumis à l'action uniforme sur toute leur surface, de vibrations acoustiques, en particulier ultrasoniques. Il peut s'agir, par exemple, de bouteilles ou d'autres récipients partiellement plongés dans le bain de
20 liquide, le goulot restant au sec, le liquide étant donc en contact avec la surface extérieure du récipient, avec l'avantage de pouvoir refroidir la paroi du récipient de manière très effective et donc de permettre d'augmenter la durée d'application du plasma. D'autre part, en cas d'utilisation d'une source de vibration externe, le liquide permet d'uniformiser ces vibrations sur la paroi du récipient et par conséquent les
25 vibrations de la surface à traiter intérieure du récipient.

Pour simplifier les connexions électriques du dispositif de traitement, on peut le munir d'un système de condensateurs à travers lesquels l'énergie électrique haute fréquence (HF) est transmise aux électrodes sous tension sans contact direct.

30 Dans le cas du dépôt de films sur des récipients en matière amorphe transparente, le dispositif de traitement peut avantageusement comprendre un système de rayons laser

pour contrôler la qualité du film déposé. Un tel système enregistre soit la quantité de photons émis par effets non-linéaires lors du passage de rayon laser à travers ledit film, soit la diminution du flux de photons primaires, due à leur recombinaison suite aux effets non-linéaires.

5

Dans le cas d'un traitement de décapage effectué par plasma sur un objet tel qu'une plaque de silicium monocristalline sur laquelle est déposée une structur microélectronique partiellement protégée par des masques en matière photorésistante, on peut avantageusement appliquer un mouvement ondulatoire à l'objet à traiter dans
10 une direction déterminée, par exemple perpendiculairement à la surface de la plaque de manière à pratiquer un décapage anisotrope. Le degré d'anisotropie dépendra de l'amplitude et de la fréquence du mouvement ondulatoire imposé à la surface à traiter.

Lorsque l'objet à traiter est une feuille en métal, en plastique ou en matière textile, on
15 peut soumettre ladite feuille à l'action simultanée d'un flux de plasma balayant la surface de cette feuille et d'un mouvement vibratoire de la feuille qui intensifie le traitement de nettoyage, de dégraissage, de décapage ou de dépôt de film effectué par le flux de plasma.

20 Une réalisation semblable et aussi efficace est possible lorsque l'objet à traiter est un fil soit métallique, soit textile, soit polymérique.

Un autre mode de réalisation de la présente invention consiste à générer le plasma simultanément à deux endroits sur la surface d'un objet à traiter de forme asymétrique,
25 par exemple un container de grand volume et de configuration complexe, par deux décharges à haute fréquence sous forme de réseaux ramifiés de filaments de plasma entre deux électrodes capacitaires pourvues d'un mouvement de balayage le long de la surface extérieure de l'objet à traiter.

30 Un mode de génération du plasma qui représente un intérêt pratique important est la génération du plasma par compression adiabatique (isoentropie). Un dispositif de traitement par la génération d'un tel plasma est montré dans la Fig. 4.

Le dispositif de traitement 1 comporte une enceinte 36 comprenant une partie de chambre de piston 37 et une partie de logement des objets à traiter 38, un piston massif 39, un dispositif de compression de gaz 40 muni de moyens de détente rapide, un générateur de vibrations acoustiques 7, un conduit d'entrée de gaz de traitement avec vanne 41 et un conduit d'évacuation de gaz avec vanne 42. La partie de logement des objets 38 comprend une partie de paroi latérale 43, une partie de paroi de fond 44 fixée à la partie de paroi latérale par l'intermédiaire d'un joint hermétique et amortisseur de vibrations 45. Le piston 39 est monté de façon coulissante à l'intérieur de la partie de chambre de piston 37 de l'enceinte 36, la partie de chambre au-dessus du piston pouvant être remplie rapidement par un gaz à haute pression généré par le dispositif de compression de gaz 40 connecté à cette partie de chambre par un conduit 46. Un conduit de sortie 47 avec vanne 48 permet d'évacuer les gaz dans la partie de l'enceinte au dessus du piston quand le piston 39 est remonté. Le conduit d'entrée de sortie 41, 42 permet de remplir la partie de logement des objets avec le gaz de traitement ainsi que de l'évacuer après traitement, et de la remplir de nouveau avec des gaz de traitement.

Quand le piston est en position de point-mort-haut, l'intérieur de l'enceinte est d'abord mise sous vide par une pompe à vide (non illustrée) connectée à la sortie 42, puis remplie d'un gaz de traitement alimenté par la conduite d'entrée 41. Le dispositif de compression 40 comprend un réservoir d'air comprimé connecté à travers une valve actionnable avec la partie de l'enceinte au-dessus du piston. Le piston 39 est projeté vers le bas par l'air comprimé et ne s'arrête qu'en position point-mort-bas 50.

Les dimensions (diamètre et hauteur) de l'enceinte, la pression initiale du gaz de traitement et la pression exercée sur le piston sont calculés de façon que lors de son mouvement du point-mort-haut 49 au point-mort-bas 50, le piston comprime le gaz de traitement suivant la courbe adiabatique de Hugoniot.

Le plasma est généré par compression adiabatique. Il repousse le piston qui retourne dans sa position point-mort-haut 49, le gaz au-dessus du piston étant évacué pendant

sa course de bas en haut par le conduit 47. L'avantage de cette forme d'exécution est que le plasma est uniformément généré dans tout le volume de traitement de façon à ce que le traitement soit effectué de manière uniforme sur toutes les faces des objets à traiter se trouvant dans l'enceinte.

5

La dynamique du processus de compression est calculée de telle manière qu'un plasma de paramètres donnés est formé dans la zone de traitement de l'enceinte, et que des vibrations sont générées par la source extérieure de vibrations 7 fonctionnant de préférence à une des fréquences propres des objets à traiter ou à une multiple

10

d'une des fréquences propres.

Un autre mode de génération du plasma qui peut être également intéressant en pratique est la génération du plasma par une onde de choc. Un dispositif permettant la génération d'un tel plasma est illustré schématiquement dans les Figures 15a à 15c.

15

Le dispositif de traitement 1 selon la Fig. 15a comprend une enceinte 36 comprenant une première partie 37 de stockage de gaz comprimé connecté à travers un conduit 46 avec une valve à un dispositif de compression de gaz 40, et une partie de logement des objets à traiter 38 avec un conduit d'entrée de gaz de traitement 41 muni d'une

20

valve et un conduit d'évacuation de gaz de traitement 42 muni d'une valve. La partie de logement des objets à traiter comprend une partie de paroi latérale 43 et une partie de fond 44 montées ensemble par l'intermédiaire d'un joint hermétique absorbeur de vibrations 45. Le dispositif comprend en outre un générateur de vibrations ultrasoniques externe 7 disposé sous la partie de fond 44. Une paroi de séparation

25

amovible 51 peut être disposée de sorte à séparer hermétiquement la partie de stockage de gaz comprimé 37 de la partie de logement des objets à traiter 38.

Au début du procédé de traitement, une pompe à vide connectée au conduit d'évacuation 42 vide la partie 38 de l'enceinte qui est ensuite remplie d'un gaz de

30

traitement alimenté par le conduit d'entrée 41. Le dispositif de compression 40 comprime un gaz de traitement dans la partie de stockage de gaz comprimé 37.

Ensuite, on enlève la paroi amovible 51 subitement pour faire communiquer les deux parties de l'enceinte 37, 38.

Les dimensions (diamètre et hauteur) de l'enceinte, la pression initiale du gaz de traitement, la position de la paroi de séparation, la pression du gaz de compression et d'autres paramètres sont calculés de manière à ce que la compression du gaz de traitement derrière l'onde de choc s'effectue selon la courbe adiabatique de Poisson. La dynamique du processus de compression par l'onde de choc incidente et l'onde de choc réfléchie est calculée de manière qu'un plasma de paramètres donnés soit formé dans la zone de l'objet à traiter. L'objet 3 est soumis à l'action plasmochimique du plasma créée derrière l'onde de choc réfléchie 52', celui-ci étant le résultat de la double compression par l'onde incidente 52 et l'onde réfléchie 52'. Une partie de l'énergie de l'onde de choc incidente 52 est absorbée par l'objet à traiter 3, sous forme d'une onde de choc 52'' qui se propage à la vitesse du son dans l'objet, qui est bien supérieure à la vitesse du son dans le plasma. L'onde dans l'objet se réfléchit sur la paroi opposée 26 et effectue ainsi un mouvement de va-et-vient qui se dissipe sous forme de vibrations acoustiques.

Ces vibrations de la surface de l'objet à traiter provoquent une intensification des réactions plasmochimiques entre les particules de la surface à traiter 2a et le plasma. On peut augmenter l'amplitude des vibrations par une source de vibrations extérieure 7 émettant par exemple une fréquence proche ou identique à l'une des fréquences propres de l'objet ou d'un multiple de cette fréquence.

La fréquence de cette vibration extérieure peut toutefois être choisie de manière à ne correspondre ni à la fréquence des vibrations de l'onde de choc dans l'objet à traiter, ni à une fréquence propre de l'objet à traiter.

Des exemples non-limitatifs de mise en oeuvre du procédé selon l'invention sont donnés ci-après.

Exemple 1:

- 5 **Dépôt d'un film d'oxyde de silicium sur la surface intérieure d'une bouteille monocouche PET (0,5l), par méthode HF :**

Produits de base utilisé consécutivement et avec répétition : Ar, O₂, HDMS, CH₄

Tension maximum de la source de courant : 21 kV

Amplitude du courant de la décharge : 10 A

10 $t_1 = 3\mu s$

$$t_2 = 300\mu s$$

$$t_3 = 40ms$$

Durée du traitement : 30 sec.

Matériau principal de la barrière : SiO_x (x = 1,96)

- 15 Epaisseur de la barrière : 180 - 190 Å

Niveau de barrière à l'oxygène (volume d'oxygène qui diffuse à travers la paroi de la bouteille par jour) :

avant traitement : 0,06cm³/bout.jour

après traitement : 0,0001cm³/bout.jour

- 20 Coefficient relatif de barrière par rapport à l'Oxygène : RIF* ~ 60

Coefficient de barrière par rapport au CO₂ : RIF* ~ 15

* : RIF : Relative Improvement Factor

Exemple 2 :

- 25 **Dépôt d'un film d'oxyde de silicium sur un tube en polyéthylène monocouche (200ml).**

Produits de base utilisé consécutivement : Ar, O₂, HDMS, TEOS, CH₄

Tension maximum de la source de courant : 10 kV

- 30 Amplitude du courant de la décharge : 8 A

$$t_1 = 2\mu s$$

$$t_2 = 200\mu s$$

$t_3 = 10\text{ms}$

Durée du traitement : 30 sec.

Matériau principal de la barrière : SiO_x ($x = 1,95$)

Epaisseur de la barrière : 250 Å

5 Niveau de barrière à l'oxygène :

avant traitement intérieur : $0,7\text{cm}^3/\text{tube.jour}$

après traitement intérieur : $0,005\text{cm}^3/\text{tube.jour}$

après traitement extérieur : $0,1\text{cm}^3/\text{tube.jour}$

après traitement sur les deux faces : $0,002\text{cm}^3/\text{tube.jour}$

10 Coefficient de barrière à l'oxygène :

après traitement intérieur : RIF ~ 140

après traitement extérieur : RIF ~ 7

après traitement sur les deux faces : RIF ~ 350

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement par plasma d'une surface à traiter d'un objet, comprenant la création d'un plasma et l'application du plasma contre la surface à
5 traiter, caractérisé en ce que l'on excite la surface à traiter pour qu'elle effectue un mouvement ondulatoire.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on excite la surface à
traiter au moyen d'un générateur de vibrations externe.
- 10 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le générateur de vibrations est un générateur à ultrasons.
4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que l'on ajuste la
15 fréquence de vibrations du générateur à une fréquence proche ou identique à une des fréquences propres de l'objet à traiter.
5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4 dans le cas du traitement de
bouteilles ou d'autres récipients profonds, caractérisé en ce que l'on génère des
20 vibrations sous un fond du récipient opposé à un goulot de manière à augmenter l'efficacité du traitement sur le fond.
6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que l'on effectue
un décapage anisotropique de la surface à traiter par la génération de vibrations dans
25 une direction déterminée par rapport à la surface à traiter.
7. Procédé selon la revendication 6 dans le cas du traitement de décapage d'une
surface d'un semiconducteur, caractérisé en ce que l'on génère des vibrations qui se
déplacent dans une direction essentiellement perpendiculaire à ladite surface.
- 30 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on mesure la fréquence et l'amplitude des vibrations de l'objet à traiter au moyen d'un

capteur de vibrations, pour identifier les fréquences propres de l'objet à traiter et/ou pour contrôler l'excitation de la surface à traiter.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on excite la surface à traiter par une onde de choc produite lors de la création du plasma.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'excitation de la surface à traiter est opérée juste avant et/ou pendant et/ou juste après l'application du plasma contre la surface à traiter.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on crée le plasma dans un milieu gazeux comprenant un gaz de traitement pouvant être activé par voie plasmochimique, le gaz de traitement étant en contact avec la surface à traiter.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le plasma est généré par impulsions, la durée de vie du plasma généré étant supérieure à la période du mouvement ondulatoire de la surface à traiter.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérise en ce que l'impulsion de plasma est générée par une compression essentiellement adiabatique et isoentropie d'un milieu gazeux comprenant un gaz de traitement plasmochimiquement activable.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les impulsions sont générées par des ondes de choc incidentes et réfléchies de la surface à traiter.

15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les impulsions sont générées par des impulsions de courant électrique unipolaire ou à haute fréquence.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la durée (t_1) de croissance de l'amplitude du courant électrique d'une impulsion est inférieure au diamètre d/v du diamètre d du canal de plasma créé, par la vitesse du son v dans le milieu gazeux entourant le canal de plasma.

17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que des ondes de choc sonique sont créées par un claquage électrique pendant la création d'un canal ou filament de plasma.

5

18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que la durée (t_2) d'une impulsion électrique est ajustée pour éviter un échauffement superficiel de la surface à traiter au dessus de la température critique d'instabilité du matériau.

10 19. Procédé selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que la durée entre impulsions (t_3) est plus grande que le temps de post-décharge (t_4) pour permettre à une majorité des particules de la surface à traiter d'atteindre un état stable ou métastable.

15 20. Procédé selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que l'on crée un plasma sous forme d'un réseau ramifié de filaments de plasma générant des ondes de choc.

20 21. Procédé selon l'une des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que l'on déplace le plasma sur la surface à traiter par un mouvement relatif entre une électrode et l'objet à traiter et/ou par un champ magnétique en déplacement et/ou par un effet hydrodynamique d'un gaz de traitement dans lequel le plasma est créé.

25 22. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la durée de l'impulsion (t_2) est inférieure au rapport de la largeur d'un filament de plasma appliqué contre la surface à traiter et la vitesse de déplacement de la surface à traiter par rapport au plasma.

30 23. Procédé selon l'une des revendications 15 à 22, caractérisé en ce que l'on crée et applique simultanément une pluralité de faisceaux de plasma ramifiés distribués sur la surface à traiter.

24. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on alimente le plasma par des gaz de traitement de compositions différentes successivement pour des traitements successifs différents de la surface à traiter.

5 25. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les gaz de traitement comprennent l'argon, des vapeurs organo-métalliques tels que du silicium et de l'oxygène, et des hydrocarbures.

10 26. Dispositif pour la mise en oeuvre d'un procédé de traitement de surface selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un dispositif de génération de plasma et un dispositif de génération de vibrations externe.

15 27. Dispositif pour la mise en oeuvre d'un procédé de traitement de surface selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisé en ce qu'il comprend un dispositif de génération de plasma et un capteur de vibrations disposé de manière à mesurer les vibrations émises par l'objet à traiter lors du procédé de traitement de surface par plasma.

20 28. Dispositif pour la mise en oeuvre d'un procédé de traitement de surface selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisé en ce qu'il comprend un dispositif de génération de plasma et un système laser pouvant émettre un rayon laser à travers une paroi d'un objet à traiter et comportant un capteur de rayons lasers réfléchis ou traversant la paroi pour détecter la quantité de photons émis par effets non-linéaires lors du passage du rayon laser à travers la surface traitée, ou la diminution de flux de
25 photons primaires due à leur recombinaison suite aux effets non-linéaires.

29. Dispositif pour la mise en oeuvre d'un procédé de traitement de surface selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisé en ce qu'il comprend un dispositif de génération de plasma et un bain de liquide pour y plonger les objets à traiter pendant le
30 traitement de surface par plasma.

30. Dispositif pour la mise en oeuvre d'un procédé de traitement de surface selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comprend une enceinte comprenant une

partie destinée à loger les objets à traiter et une partie de chambre de piston, les parties étant séparées par un piston, le piston pouvant être déplacé rapidement dans l'enceinte vers les objets à traiter pour comprimer le gaz de traitement entourant les objets à traiter au-delà de la pression critique de création de plasma dans le gaz de traitement donné.

31. Dispositif pour la mise en oeuvre d'un procédé de traitement de surface selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comporte une enceinte comprenant une partie pour le logement des objets à traiter et une partie de chambre sous compression comprenant un gaz de traitement comprimé, les parties de l'enceinte étant séparées par une paroi amovible, ou destructible.

32. Dispositif selon l'une des revendications 26, 28 à 31, caractérisé en ce qu'il comprend un capteur de vibrations disposé de manière à mesurer les vibrations émises par l'objet à traiter lors du procédé de traitement de surface par plasma.

33. Dispositif selon l'une des revendications 26, 27, 29 à 31, caractérisé en ce qu'il comprend un système laser pouvant émettre un rayon laser à travers une paroi de l'objet à traiter et comportant un capteur de rayons lasers réfléchis ou traversant la paroi pour détecter la quantité de photons émis par effets non-linéaires lors du passage du rayon laser à travers la surface traitée, ou la diminution de flux de photons primaires due à leur recombinaisons suite aux effets non-linéaires.

34. Dispositif selon l'une des revendications 26 à 28, caractérisé en ce qu'il comprend un dispositif de refroidissement de l'objet à traiter par écoulement ou projection d'un fluide sur l'objet à traiter.

35. Dispositif selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le dispositif de refroidissement souffle de l'air ou un autre gaz sur l'objet à traiter pendant ou juste après l'application du plasma contre la surface à traiter.

36. Dispositif selon la revendication 26 caractérisé en ce qu'il comprend un bain de liquide pour y plonger les objets à traiter pendant le traitement de surface par plasma.

37. Dispositif selon la revendication 26, 32, 33, 34, 35 ou 36, caractérisé en ce que le dispositif de génération de plasma comprend une électrode pouvant être déplacée par rapport à l'objet à traiter.

38. Dispositif selon l'une des revendications 26 à 29, 34 à 37, caractérisé en ce que le dispositif de génération de plasma comporte une électrode comprenant un conduit d'alimentation de gaz.

39. Dispositif selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'électrode comprend une pluralité de conduits d'alimentation de gaz.

40. Dispositif selon la revendication 38 ou 39, caractérisé en ce que l'électrode comprend une tête d'alimentation rotative sur laquelle sont montés le ou les conduits d'alimentation de gaz de traitement pour le traitement de récipients essentiellement axisymétriques.

41. Dispositif selon la revendication 37, 38, 39 ou 40, caractérisé en ce que l'angle d'inclinaison des conduits d'alimentation de gaz de traitement est réglable de manière à pouvoir ajuster l'angle d'incidence du gaz de traitement par rapport à la surface à traiter.

42. Dispositif selon la revendication 37, 38, 39 ou 40, caractérisé en ce que les conduits d'alimentation de gaz de traitement pour le traitement de récipients essentiellement axisymétriques sont essentiellement disposés sous forme d'une cône pour la distribution du gaz de traitement de façon essentiellement axisymétrique.

43. Dispositif pour la mise en oeuvre d'un procédé de traitement de surface selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisé en ce qu'il comporte un dispositif de génération de plasma par décharge électrique comprenant une électrode sous forme

d'un jet de liquide conducteur dirigeable contre une paroi de l'objet à traiter du côté opposé à la surface à traiter.

44. Dispositif selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comporte
5 les caractéristiques supplémentaires d'une ou de plusieurs des revendications 26 à 28.

45. Dispositif selon l'une des revendications 26 à 44, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens d'enregistrement et de contrôle des paramètres du plasma pendant le traitement.

10 46. Dispositif selon la revendication précédente caractérisée en ce que les moyens d'enregistrement et de contrôle des paramètres sont aptes à enregistrer et/ou contrôler le front de développement de l'impulsion de la tension électrique et/ou du courant électrique.

15 47. Dispositif selon la revendication 45 ou 46 caractérisée en ce que les moyens d'enregistrement et de contrôle des paramètres sont aptes à enregistrer et/ou contrôler l'amplitude et la durée des impulsions ainsi que la pause entre les impulsions.

20 48. Dispositif selon la revendication 45, 46 ou 47, caractérisée en ce que les moyens d'enregistrement et de contrôle des paramètres sont aptes à enregistrer et/ou contrôler l'amplitude et la fréquence des vibrations acoustiques émises par l'objet à traiter.

25 49. Dispositif selon la revendication 45, 46, 47 ou 48, caractérisée en ce que les moyens d'enregistrement et de contrôle des paramètres sont aptes à enregistrer et/ou contrôler la température de l'objet à traiter.

1/12

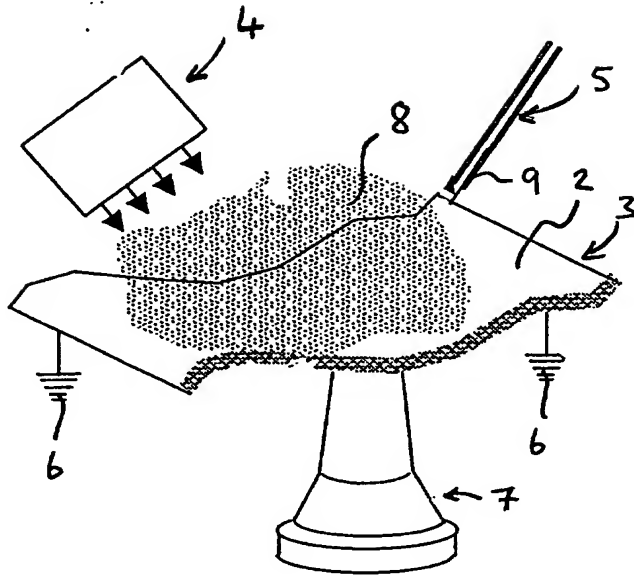


Fig. 1a

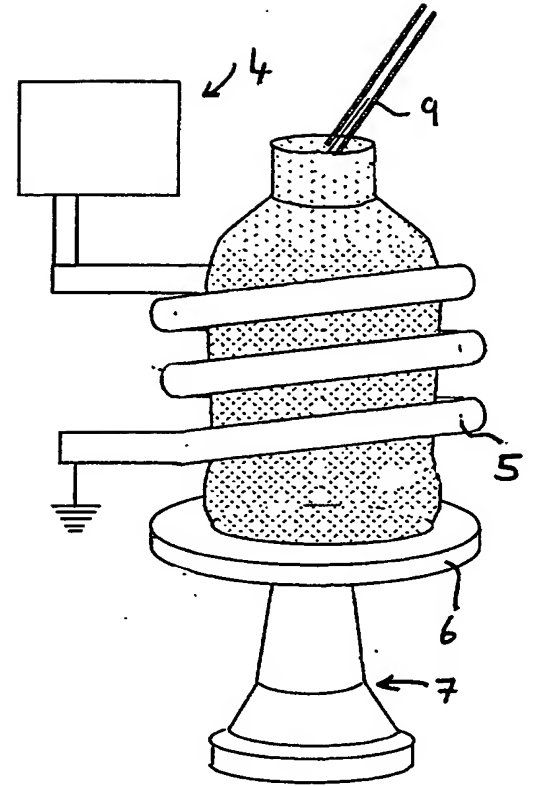


Fig. 1b

2/12

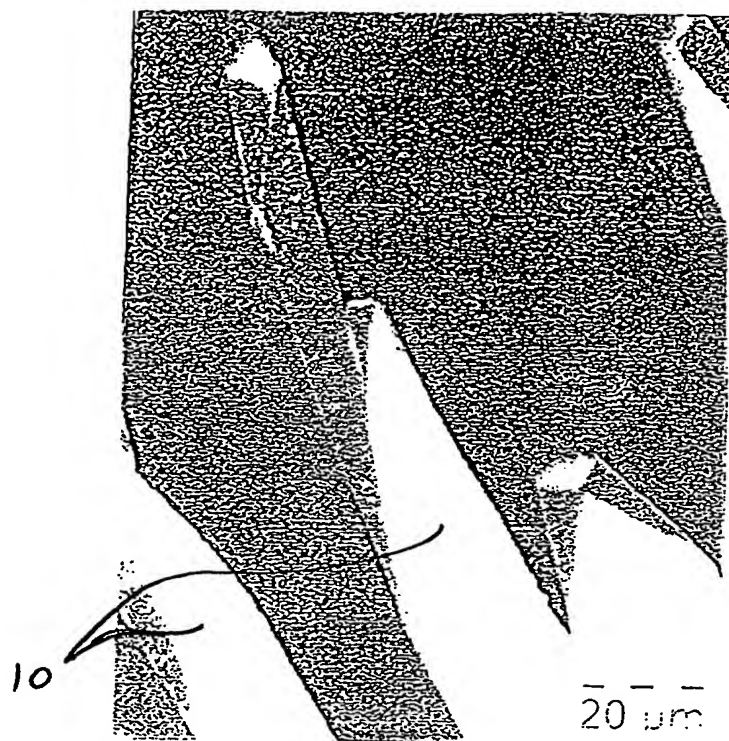


FIG 2a

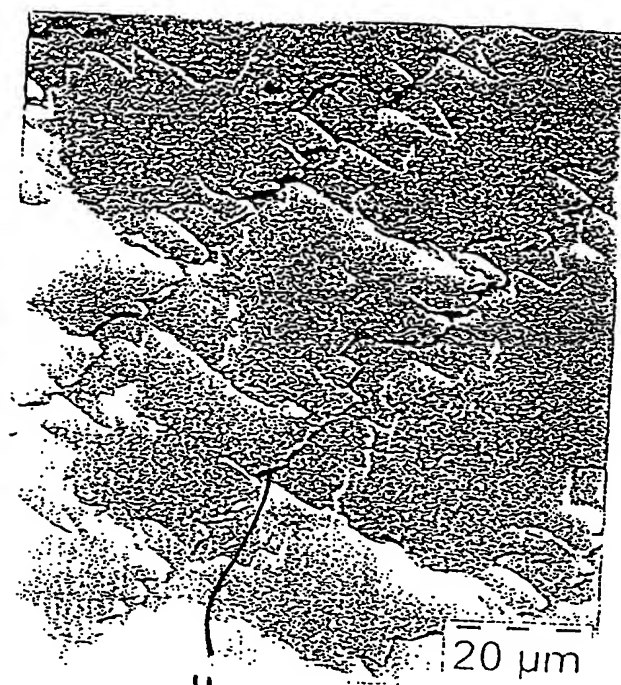


FIG 2b

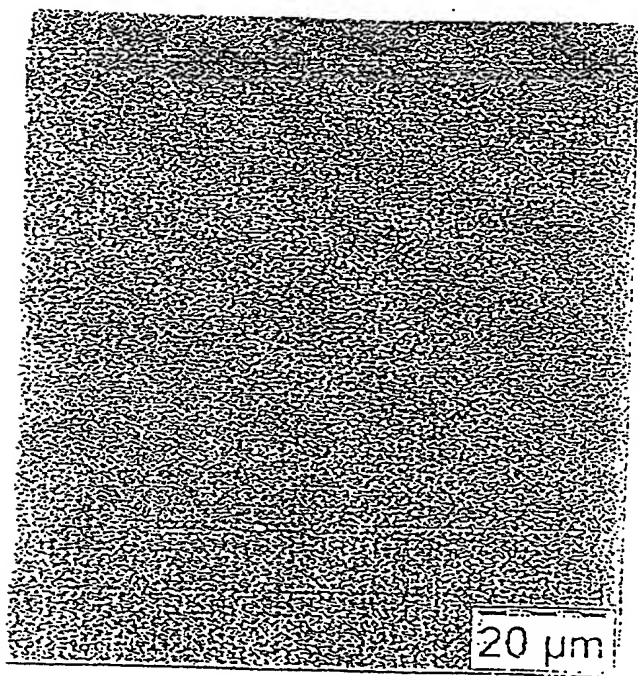


FIG 2c

3/12

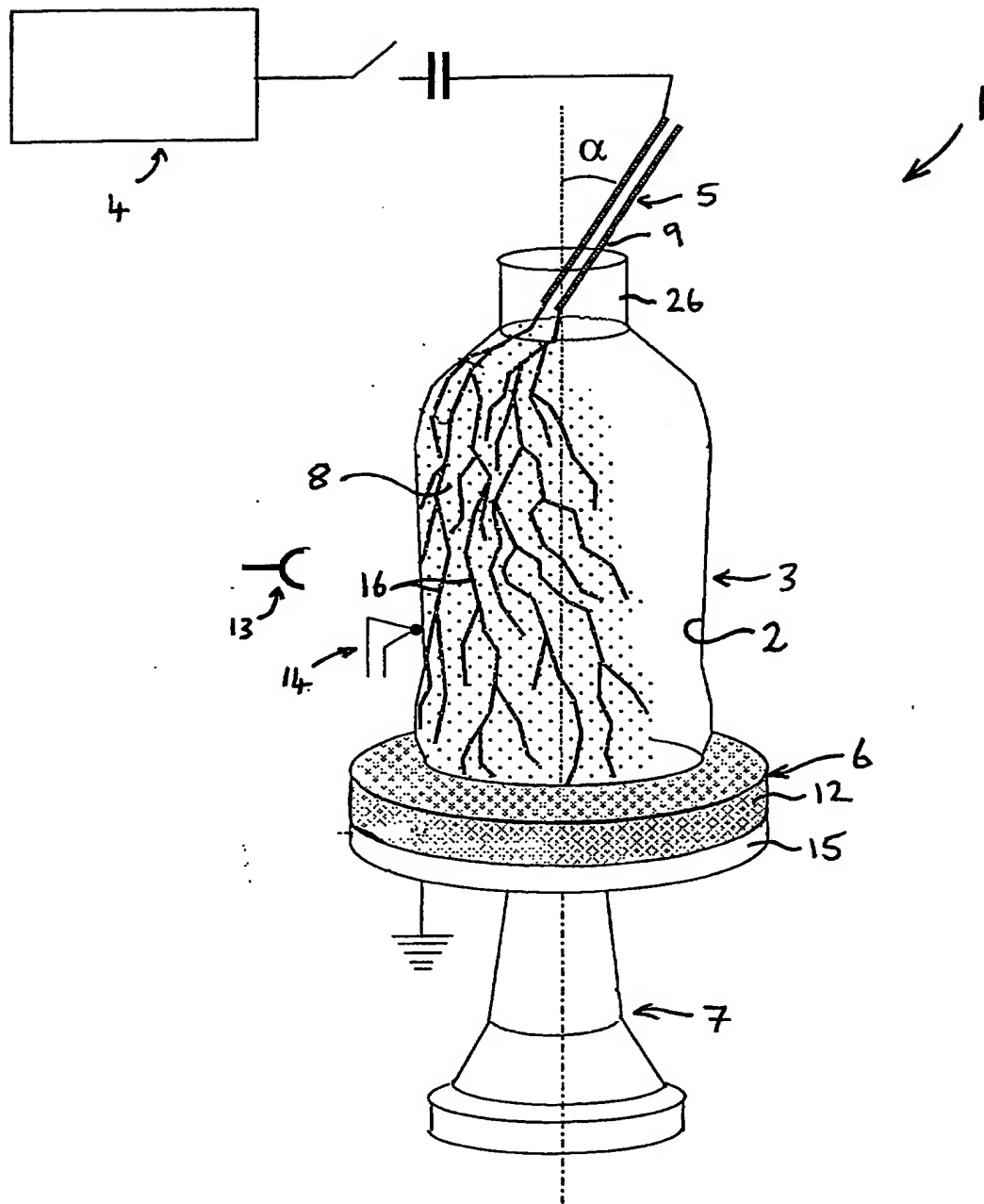
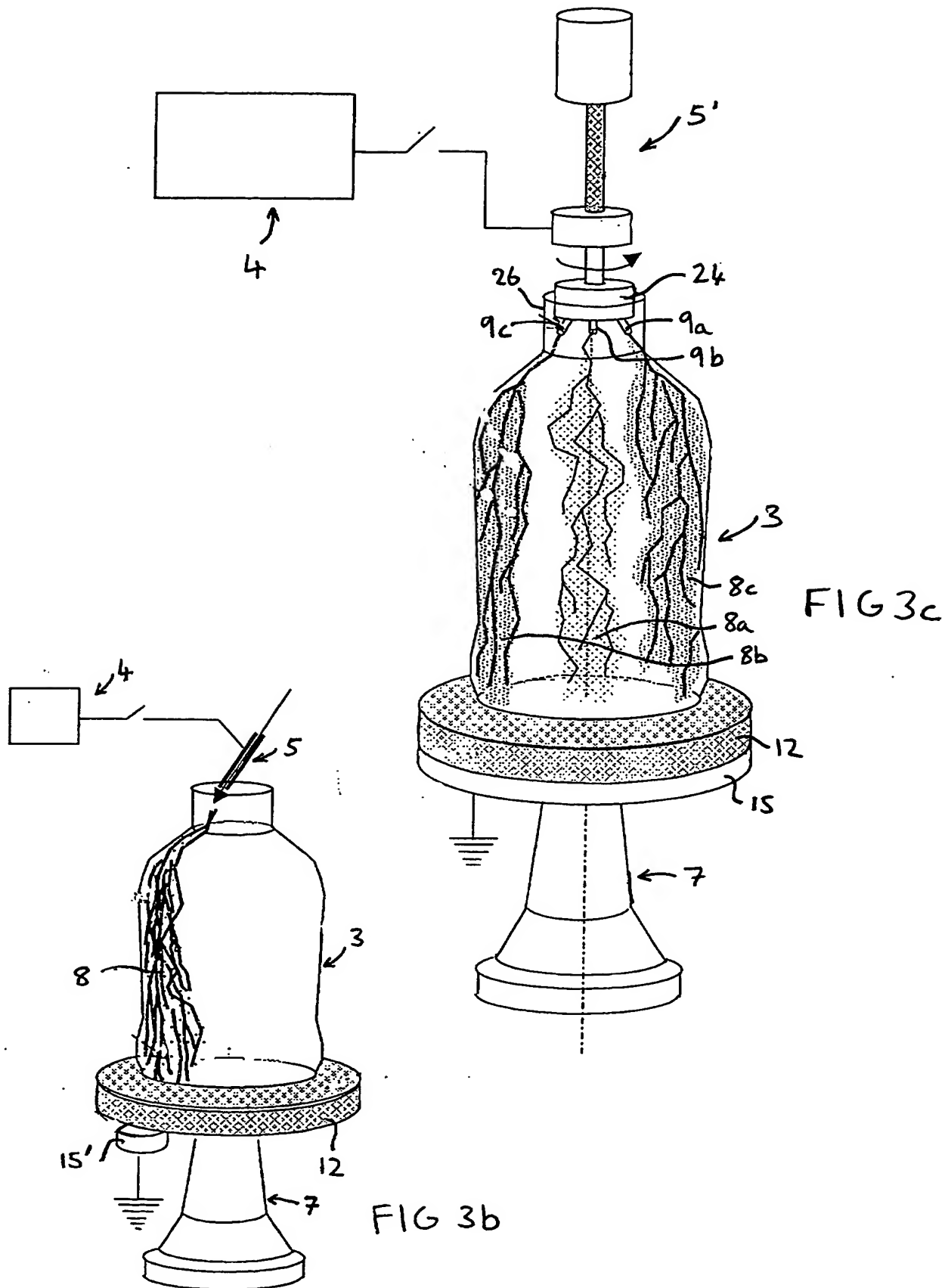


FIG 3a

4/12



5/12

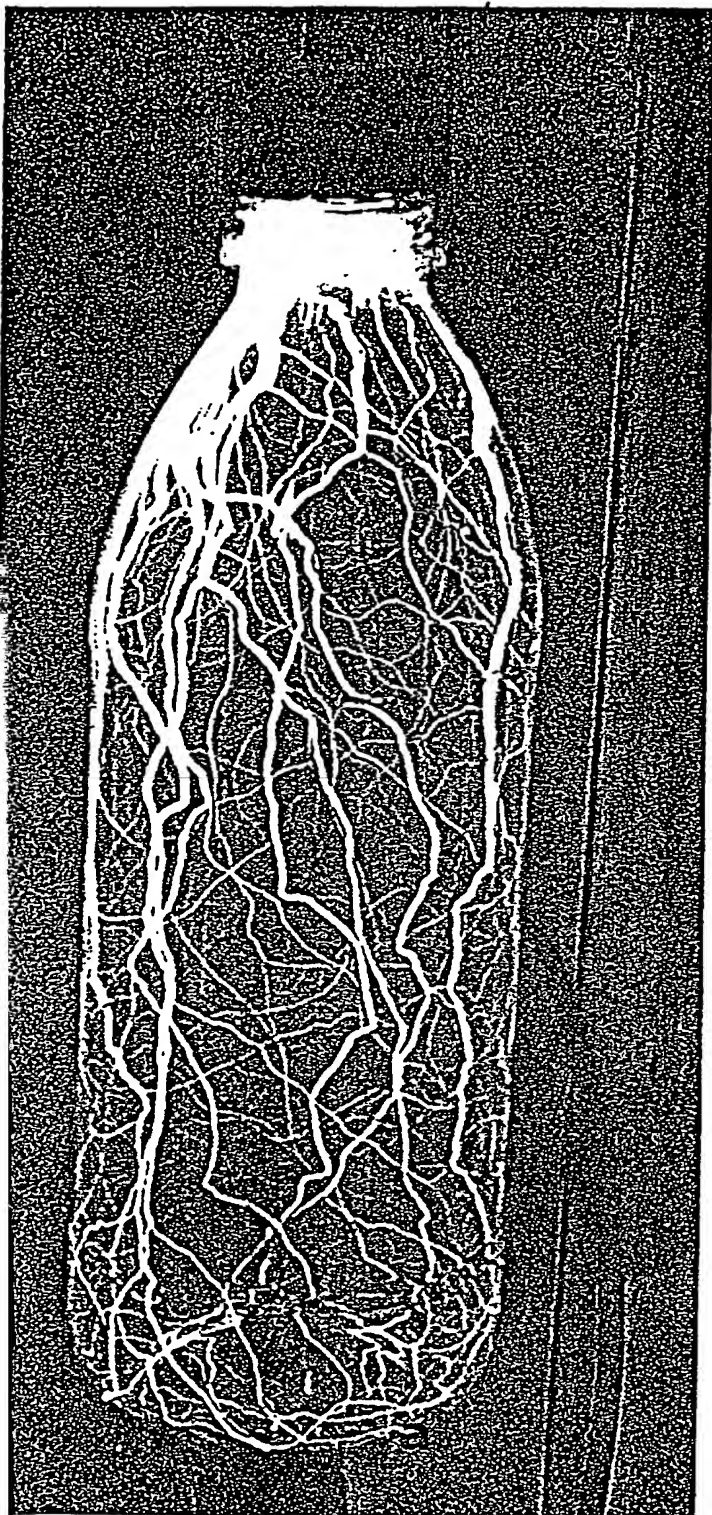


FIG 4b

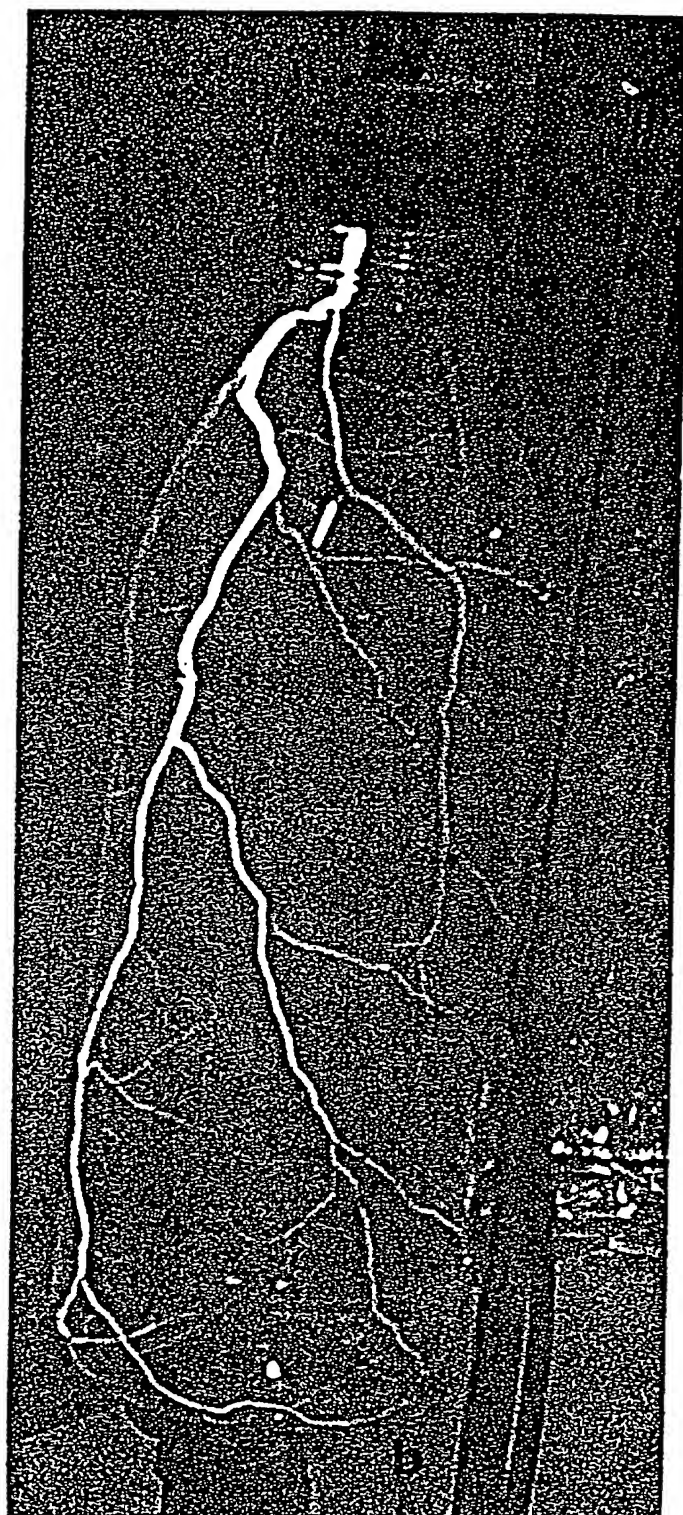


FIG 4a

6/12

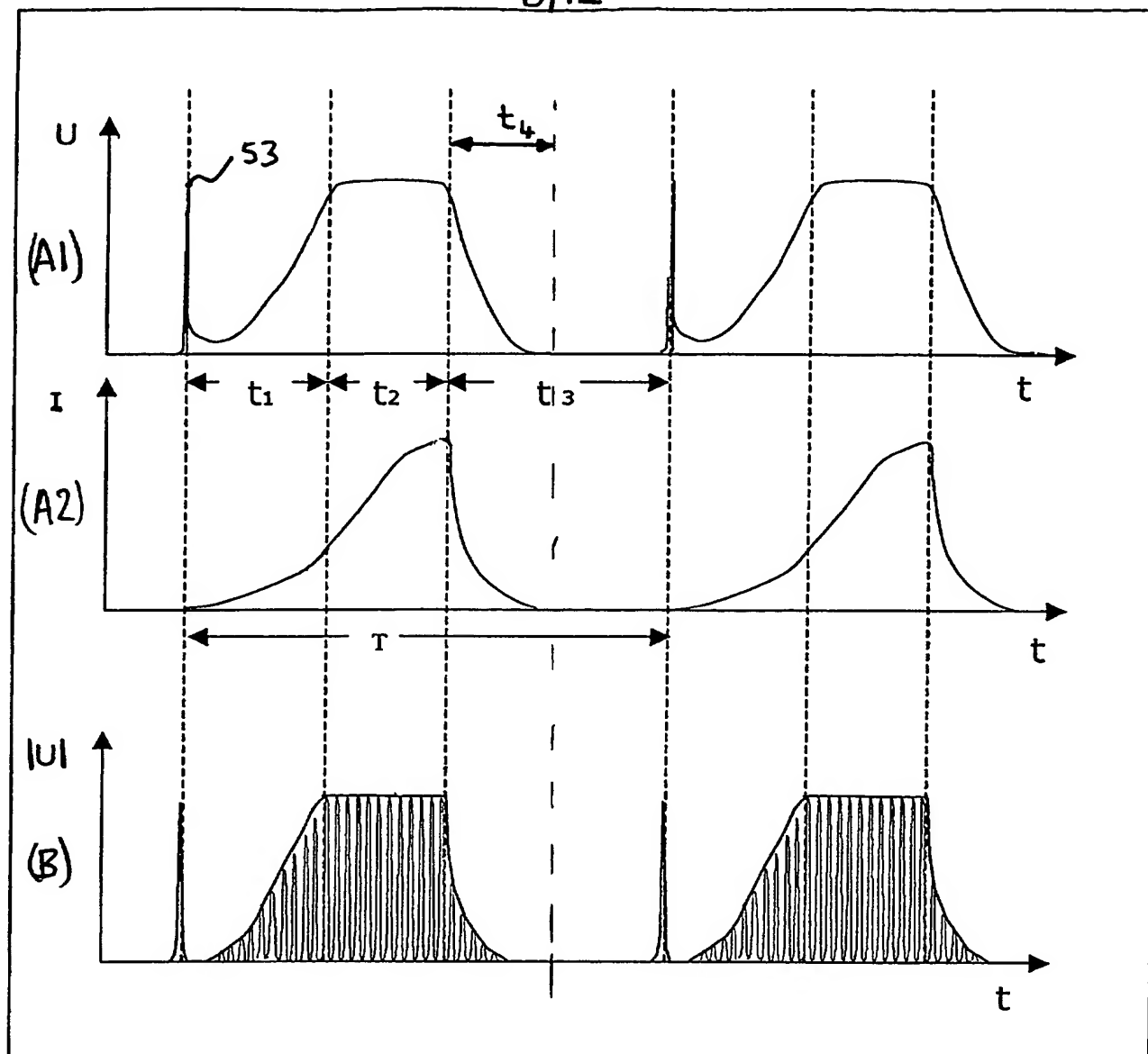


FIG 5

7/12

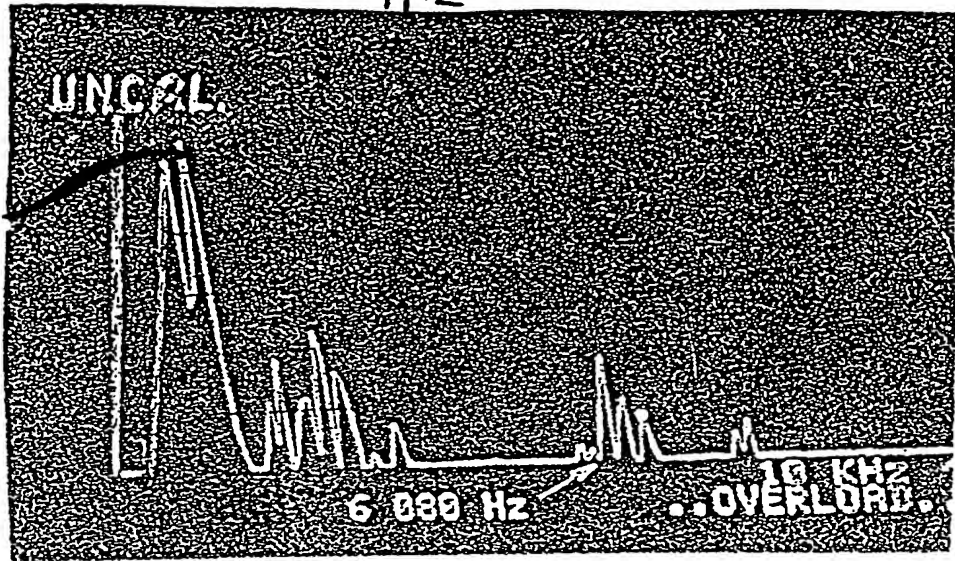


FIG 7

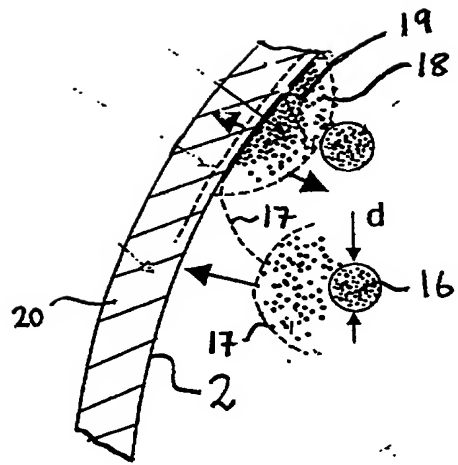
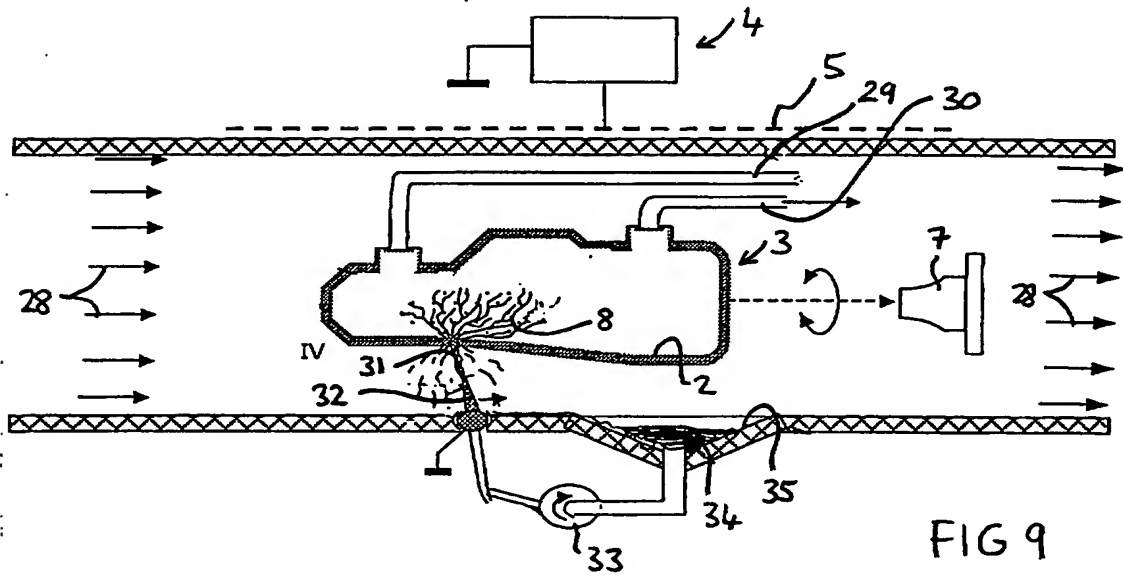
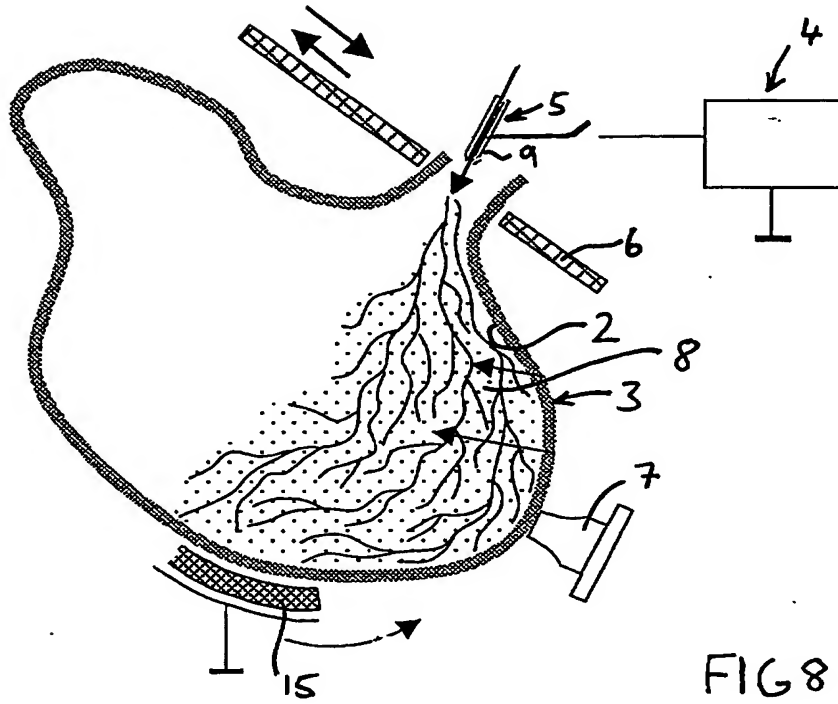


FIG 6

8/12



9/12

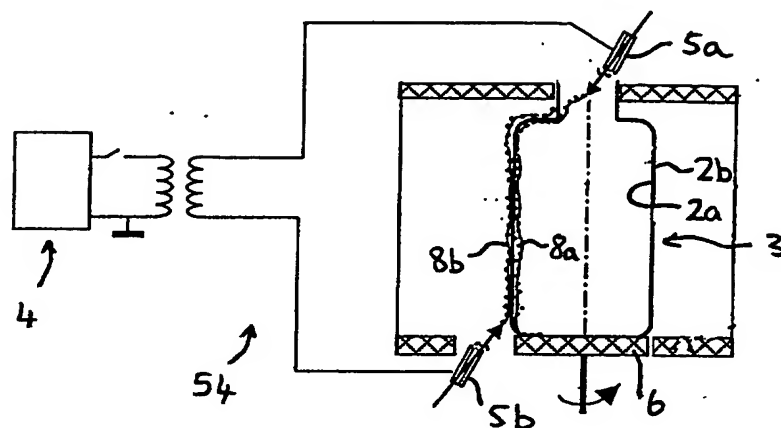


FIG 10

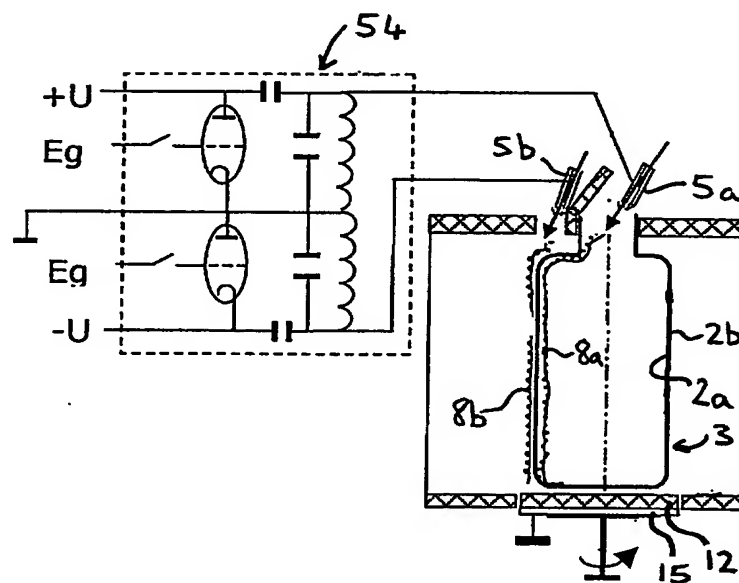
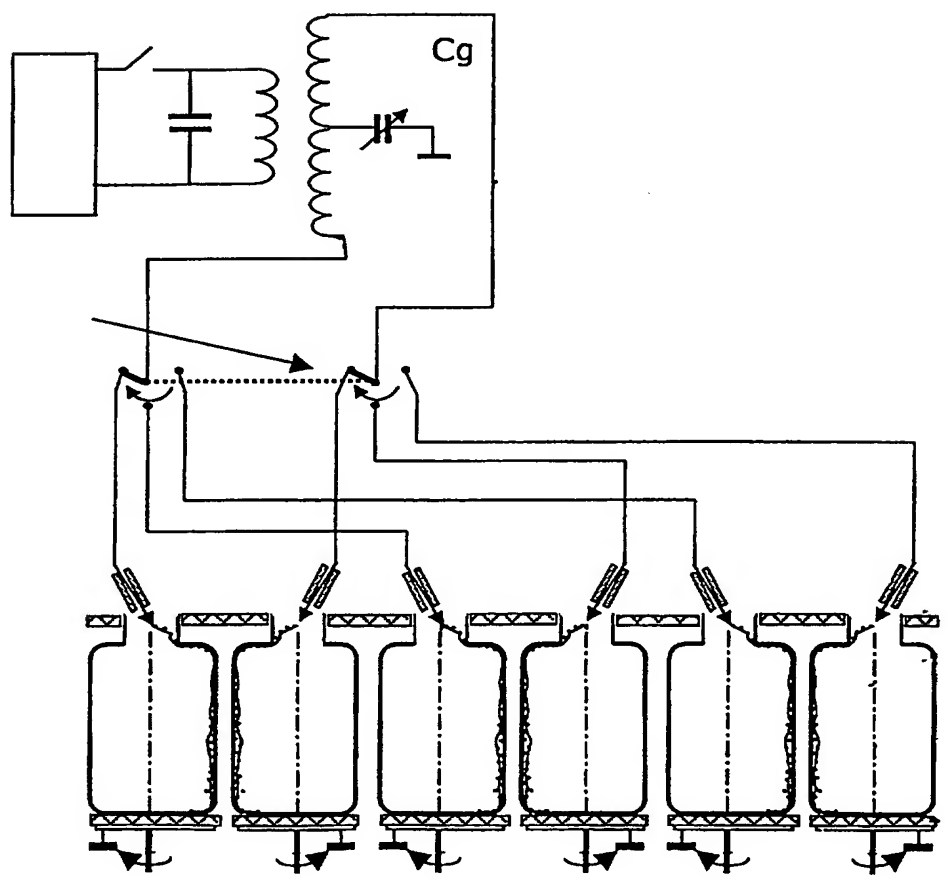
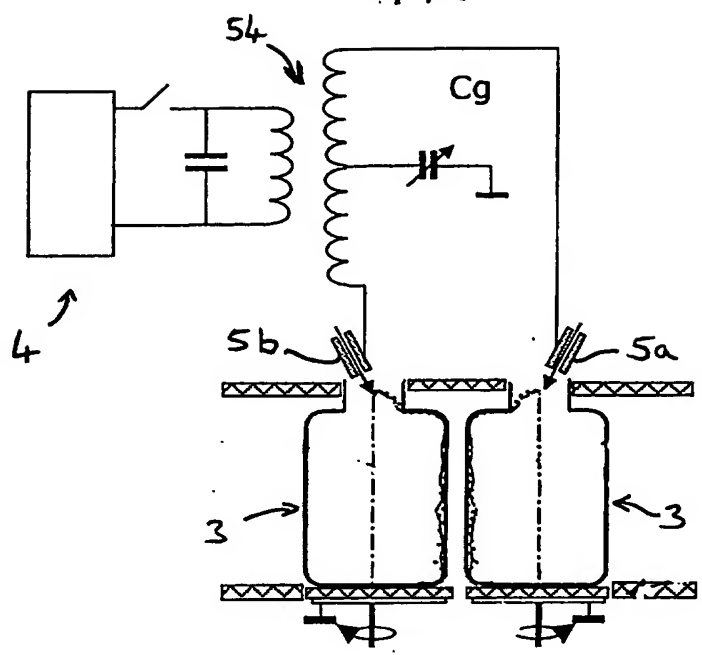


FIG 11

10/12



11/12

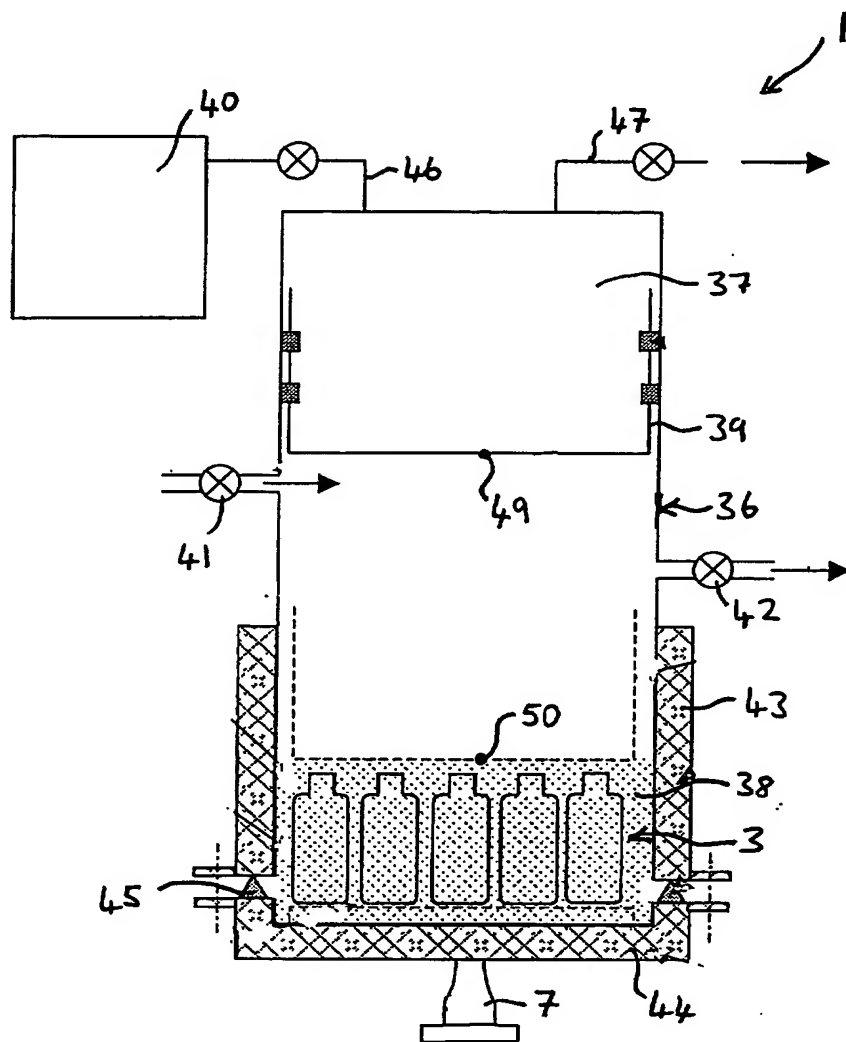


FIG 14

12/12

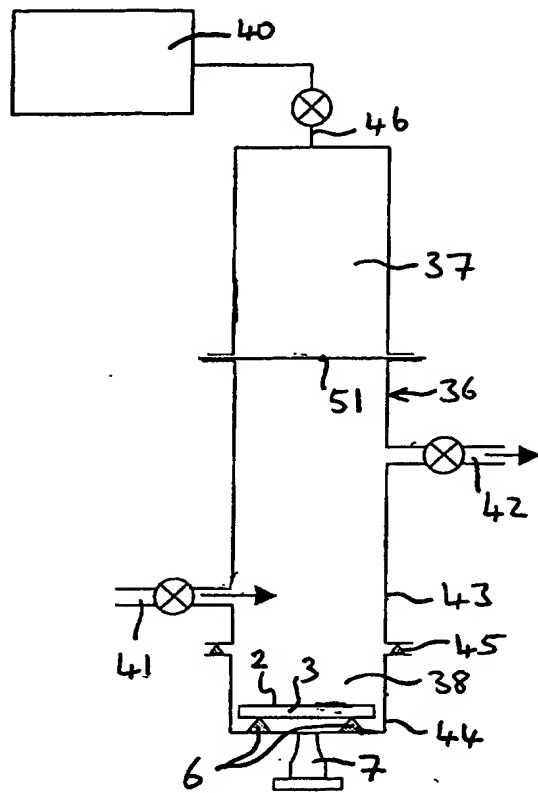


FIG 15a

FIG 15b

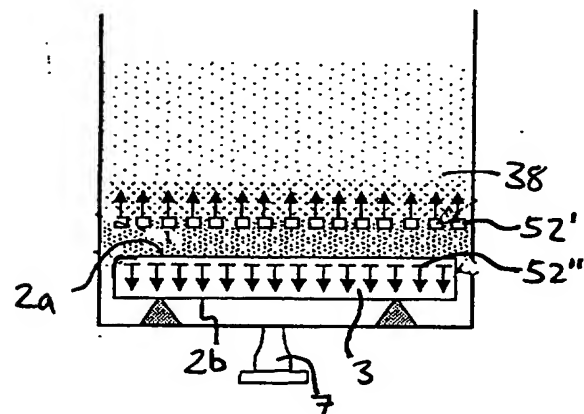
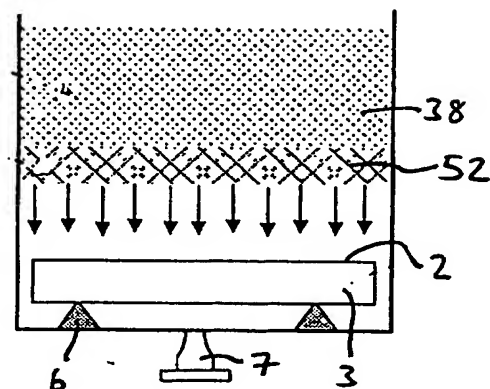


FIG 15c